

München, 1962

**Beiträge zur Chemie von
Schwefelverbindungen des Siliciums,
Zinns und Titans**

Hansjürgen Dersin



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Hansjürgen Dersin

aus

München

1960



Berichterstatter: 1. Priv. Doz. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27. JULI 1960

Druck: Steinbauer u. Hagemann, München 2

Meinen lieben Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1958 bis April 1960 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozenten Dr. M. Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Priv. Doz. Dr. Max Schmidt,

sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für seinen Rat und seine grosszügige Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Dem Vorstand unseres Institutes

Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

danke ich ebenfalls sehr herzlich für die Gewährung von Institutsmitteln.

Inhaltsübersicht

Seite

A. <u>Aufgabenstellung</u>	1
B. <u>Beschreibung der Ergebnisse</u>	2
I. <u>Allgemeines und Literatur</u>	2
II. <u>Umsetzung von Alkylchlorsilanen mit Sulfanen</u>	2
1. Trimethylchlorsilan und Sulfane	3
2. Trimethylchlorsilan und Natriumtrisulfid	4
3. Dimethyldichlorsilan, H_2S_4 und Dimethyl-(diäthylamino)-silan	5
III. <u>Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid</u>	5
1. Allgemeines	5
2. Darstellung von Trimethylsilanthiol	6
3. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid ohne Lösungsmittel	8
4. Sulfitabbau der Hexamethyldisilylsulfane	8
5. Sulfitabbau von Dischwefeldichlorid	10
6. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in Frigen	11
7. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in Methylenchlorid und Äther	12
8. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in Gegenwart von Pyridin	13
IV. <u>Umsetzung von Hexaalkyldisilylsulfiden mit Schwefel</u>	14
1. Allgemeines	14
2. Darstellung von Hexamethyldisilylsulfid	14
3. Umsetzung von Hexamethyldisilylsulfid mit Schwefel	15
4. Umsetzung von Bis-Dimethylphenyldisilylsulfid mit Schwefel ...	15
a. Darstellung von Bis-Dimethylphenyldisilylsulfid	15
b. Bis-Dimethylphenyldisilylsulfid und Schwefel	16
V. <u>Umsetzung von Alkylzinnverbindungen mit Schwefel</u>	17
1. Allgemeines	17
2. Umsetzung von Hexabutylidzinnsulfid mit Schwefel	17
a. Darstellung und Analyse von Hexabutylidzinnsulfid	17
b. Umsetzung mit 1 Äquivalent Schwefel	19
c. Umsetzung mit 2 Äquivalenten Schwefel	19
d. Umsetzung mit 4 Äquivalenten Schwefel	20
e. Umsetzung mit 9 Äquivalenten Schwefel	21
f. Untersuchung der flüchtigen Nebenprodukte	22
g. Darstellung und Analyse von Dibutylzinnsulfid	22

3. Umsetzung von Tetraäthylzinn mit Schwefel	24
4. Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Schwefel	25
5. Zusammenfassung	27
VI. <u>Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Sulfanen</u>	30
1. Allgemeines	30
2. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Schwefelwasserstoff	30
3. Umsetzung von $\text{TiCl}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit H_2S	34
4. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Tetrasulfan	34
5. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Disulfan	34
C. <u>Beschreibung der Versuche</u>	35
I. Umsetzung von Alkylchlorosilanen mit Sulfanen	35
1. Umsetzung von Trimethylchlorosilan mit Sulfanen	35
2. Umsetzung von Trimethylchlorosilan mit Natriumtrisulfid	36
3. Umsetzung von Dimethyldichlorosilan mit H_2S_4 und Dimethyl-(diäthylamino)-silan	38
II. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid	38
1. Darstellung von Trimethylsilanthiol	38
2. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid ohne Lösungsmittel	40
3. Sulfitabbau von Siliciumschwefelverbindungen	41
4. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid in Lösungsmitteln	42
III. Umsetzung von Hexaalkyldisilylsulfiden mit Schwefel	44
1. Hexamethyldisilylsulfid und Schwefel	44
2. Bis-Dimethylphenyldisilylsulfid und Schwefel	46
IV. Umsetzung von Alkylzinnverbindungen mit Schwefel	47
1. Umsetzung von Hexäthyldizinn-sulfid mit Schwefel	47
2. Umsetzung von Tetraäthylzinn mit Schwefel	61
3. Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Schwefel	63
V. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Sulfanen	65
1. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Schwefelwasserstoff	65
2. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Tetrasulfan	72
3. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Disulfan	73
C. <u>Zusammenfassung</u>	75
D. Literaturverzeichnis	78

A. Aufgabenstellung

Nachdem bis jetzt noch keine Verbindungen bekannt geworden sind, in denen Silicium-, Zinn- oder Titan-Atome über Schwefel-Schwefel-Brücken miteinander verbunden sind, wurde mir die Aufgabe gestellt, die Existenzmöglichkeit solcher Sulfanderivate nachzuprüfen. Dabei sollten die in anderen Fällen erfolgreich angewandten Methoden zur Darstellung von Schwefel-Schwefel-Bindungen, wie etwa die Kondensation von SH- mit S-Halogen-, die Oxydation von SH- zu S-S-Gruppen oder die Umsetzung einfacher Sulfide mit elementarem Schwefel auf ihre Brauchbarkeit untersucht werden.

Im folgenden wird beschrieben, in welchem Umfang die Aufgabe gelöst werden konnte.

B. Beschreibung der Ergebnisse

I. Allgemeines und Literatur

Von den kettenförmigen Schwefelverbindungen mit Elementen der IV. Gruppe des Periodensystems, die sich von den Sulfanen H_2S_x ($x = 1, 2, 3 \dots$) ableiten, sind die Alkyl- und Aryl-Derivate in der organischen Chemie schon seit langem bekannt. Ihre Stabilität nimmt mit wachsender Grösse des organischen Restes zu und innerhalb der gleichen Verbindungsreihe mit steigender Zahl der Schwefelatome ab. Neuere Untersuchungen darüber stammen von F. FEHÉR ¹.

Die Verbindungen $(CF_3)_2S_x$ ($x = 2, 3, 4$) wurden von H. J. EMELEUS, G. R. A. BRAND u. R. N. HASZELDINE ² hergestellt.

Analoge Chlorverbindungen wurden von F. FEHÉR u. H. J. BERTHOLD ³ untersucht.

Auch mit dem im Periodensystem dem Kohlenstoff folgenden Element, dem Silicium, sind Versuche unternommen worden, Verbindungen mit kettenförmig gebundenem Schwefel zu erhalten. So gelang es A. WEISS ⁴, durch Elektrolyse einer benzolischen Lösung von Tribromsilanthiol Br_3SiSH unter Abscheidung von Wasserstoff geringe Mengen eines sehr unbeständigen Disulfids der Formel $Br_3SiSSSiBr_3$ darzustellen. Aus dieser Verbindung entstand bei länger dauernder Elektrolyse eine ringförmige Verbindung der Formel $(SiSBr_2)_2$.

Bei der Verwendung von Br_5Si_2SH wurden homologe Stoffe erhalten, die aber noch wesentlich unbeständiger sind als die Verbindungen der einfachen Reihe.

Die analogen Alkylsiliciumverbindungen versuchten M. SCHMEISSER u. W. BURGEMEISTER ⁵ darzustellen. Es wurden Bis-trialkylsilylsulfide mit elementarem Schwefel umgesetzt, wobei gelbe Öle erhalten wurden, von denen jedoch lediglich das Molekulargewicht bestimmt worden ist.

Über diese Umsetzung sowie über die analoge Umsetzung der Alkylzinnverbindungen mit Schwefel wird in der vorliegenden Arbeit noch eingehend berichtet. Im folgenden soll jedoch zunächst von anderen neuen Versuchen zur Darstellung von Silylsulfanen berichtet werden.

II. Umsetzung von Alkylchlorsilanen mit Sulfanen

Von Umsetzungen der Alkylchlorsilane mit Sulfanen sind bisher nur solche bekannt, bei denen das Grundglied der Sulfane, Schwefelwasserstoff, verwendet wird.

So wird von J. ETIENNE, G. CHAMPETIER u. R. KULLMANN ⁶ über die Umsetzung von Triäthylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin berichtet.

E. WIBERG u. CH. DATHE ⁷ geben einen umfassenden Überblick über die Umsetzungen von Dialkylchlorsilanen mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Pyridin und Triäthylamin.

1. Trimethylchlorsilan und Sulfane

Da bekannt ist, dass Sulfane mit allen Aminen unter Zersetzung reagieren, musste auf die Verwendung von Triäthylamin oder Pyridin als Chlorwasserstoff abspaltende Mittel verzichtet werden. Trimethylchlorsilan sollte mit einem Sulfangemisch H_2S_X nach:



zur Reaktion gebracht werden.

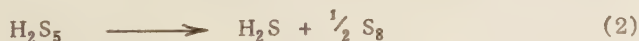
Die für diese Reaktionen nötigen Sulfane wurden teilweise nach einem in der vorangegangenen Diplomarbeit ⁸ ausgearbeiteten Verfahren gewonnen. Dabei wurde mit Stickstoff verdünntes Chlor in flüssigen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Bei dieser Reaktion entstehen Gemische von Sulfanen von der durchschnittlichen Zusammensetzung H_2S_4 , die auch die reaktionsfähigeren niedrigen Glieder wie H_2S_2 und H_2S_3 enthalten (Versuch 1).

Weitere Sulfane wurden nach F. FEHÉR u. W. LAUE ⁹ durch Eintropfen einer Natriumpolysulfidlösung in kalte Salzsäure erhalten. Hierbei entstanden jedoch Öle grösseren Schwefelgehaltes (H_2S_5), die ausserdem mit P_4O_{10} getrocknet werden mussten, wobei leicht eine Zersetzung eintreten kann (Versuch 2).

Trimethylchlorsilan und Sulfane reagieren unter normalen Bedingungen nicht miteinander. Deshalb wurden beide Stoffe in ein Bombenrohr eingefüllt und dieses im Vakuum abgeschmolzen (Versuch 3). Bis ca. $120^\circ C$ ist äusserlich keine Änderung in dem Gemisch zu erkennen. Ein beträchtlicher Teil des H_2S_4 löst sich im Trimethylchlorsilan. Erhitzt man aber bis $250^\circ C$, so sieht man nach Erkalten des Rohres, dass sich das Sulfan zersetzt hat. Nach Öffnen des Rohres wurde unverändertes Trimethylchlorsilan, Schwefel und Schwefelwasserstoff erhalten.

Nach M. BLIX ¹⁰ reagiert Schwefelwasserstoff mit Siliciumtetrabromid schon bei $150^\circ C$, wenn man katalytisch wirksame Mengen $AlBr_3$ zusetzt.

In Versuch 4 wurde einer Mischung von Trimethylchlorsilan und H_2S_5 eine Spatelspitze Aluminiumchlorid zugesetzt. Hier kam es schon bei $100^\circ C$ zu einer Zersetzung des Sulfans nach:



2. Trimethylchlorsilan und Natriumtrisulfid

Natriumtrisulfid wurde nach TH. O. PEARSON u. P. L. ROBINSON ¹¹ aus Natrium und Schwefel in Toluol dargestellt (Versuch 5) nach der Gleichung:



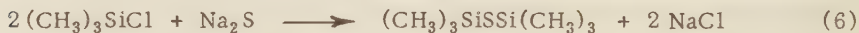
In Versuch 6 wurde Natriumtrisulfid mit 2 Äquivalenten Trimethylchlorsilan im Einschlussrohr umgesetzt, wobei folgende Umsetzung erreicht werden sollte:



Nach mehrstündigem Erhitzen auf 150°C war keine Reaktion erkennbar, weshalb die Temperatur auf 250° gesteigert wurde. Bei dieser Temperatur trat aber bereits Zersetzung ein unter Abscheidung von elementarem Schwefel nach der Gleichung:



Nach Trennung der beiden Phasen durch Absaugen mit einer Fritte wurde von zwei Proben der flüssigen Phase der Sulfittabbau durchgeführt. Es wurden die Werte 1, 3 und 1, 2 für die Schwefelkettenlänge erhalten, ein Beweis dafür, dass lediglich eine Umsetzung nach der Gleichung:



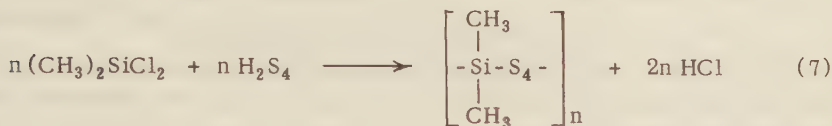
stattgefunden hatte.

Da die Umsetzungstemperatur offensichtlich zu hoch war, wurde der Versuch unter milderer Bedingungen wiederholt (Versuch 7). Nachdem bei einem Vorversuch Kettenlängen von durchschnittlich 2,25 durch den Sulfittabbau nachgewiesen worden waren, wurde Natriumtrisulfid mit Trimethylchlorsilan in Benzol unter Stickstoff 10 Stunden gekocht. Der Sulfittabbau liess erkennen, dass sich nur etwa 3% des eingesetzten Natriumtrisulfids nach Gleichung 4 umgesetzt hatten. Es wurde eine Kettenlänge von durchschnittlich 2,1 gefunden.

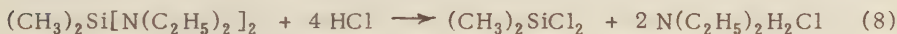
Die theoretisch zu fordernde Kettenlänge 3 wurde nicht erreicht. Eine Isolierung der entstandenen Verbindung war wegen der geringen Konzentration nicht möglich.

3. Dimethyldichlorsilan mit H_2S_4 und Dimethyl-(diäthylamino)-silan

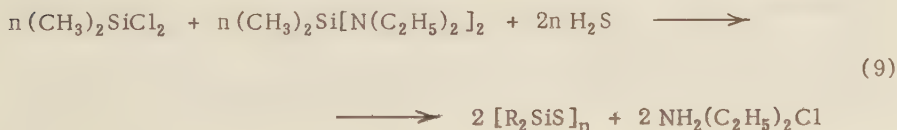
Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit H_2S_4 (Versuch 8) sollte versucht werden, ein ketten- oder ringförmiges Dimethylsilyltetrasulfan zu erhalten nach:



Da freies Amin sofort zur Zersetzung von Sulfanen führt, wurde nur die Hälfte des notwendigen Dimethyldichlorsilans eingesetzt und zur Abspaltung von Chlorwasserstoff die andere Hälfte als Dimethyl-(diäthyl-amino)-silan in ständigem Unterschuss zugesetzt nach:



Trotz der milden Reaktionsbedingungen kam es jedoch wieder zu einem Zerfall des Sulfans im Schwefelwasserstoff und Schwefel. Der freigesetzte Schwefelwasserstoff reagierte sofort mit Dimethyldichlorsilan unter Austritt von Chlorwasserstoff zu den bekannten von E. WIBERG u. Ch. DATHE⁷ beschriebenen dimeren und trimeren Dimethylsiliciumsulfiden:



III. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid

1. Allgemeines

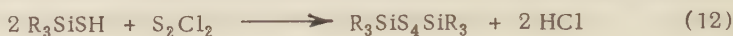
In der organischen Chemie sind Umsetzungen zwischen Thiolen und Schwefelchloriden schon lange bekannt. So erhielten J. TRÖGER u. V. HORNUNG¹² Alkyltrisulfane nach der Gleichung:



Aliphatische und aromatische Tetrasulfane sind nach P. KLASON¹³ durch Umsetzung von Mercaptanen mit Dischwefeldichlorid erhältlich:



In analoger Reaktion sollte durch Umsetzung eines Silanthiols mit Dischwefeldichlorid ein Silylsulfan dargestellt werden nach der Gleichung:



2. Darstellung von Trimethylsilanthiol

Für die obige Reaktion wurde Trimethylsilanthiol $(\text{CH}_3)_3\text{SiSH}$ verwendet, da das als Ausgangsmaterial dienende Trimethylchlorsilan technisch hergestellt wird und deshalb leicht zugänglich ist.

Die ersten Trialkylsilanthiole stellten E. LARSON u. R. MARIN ¹⁴ aus Trialkyl-(amino)-silanen und Schwefelwasserstoff dar. Nach dieser Reaktion kann man jedoch nicht die Methylverbindung darstellen, da Trimethyl-(amino)-silan noch nicht bekannt ist und das an dessen Stelle entstehende Hexamethyldisilazan mit Schwefelwasserstoff schlecht reagiert. Dagegen wurde Trimethylsilanthiol aus Trimethyl-(N-phenylamino)-silan und Schwefelwasserstoff dargestellt. Die Ausbeute betrug dabei nur 14%.

Dieses Verfahren wurde weiter entwickelt. Danach wurde dann der grösste Teil des für die folgenden Versuche verwendeten Trimethylsilanthiols dargestellt. Trimethylanilinosilan wurde dargestellt durch Zutropfen von Anilin zu Trimethylchlorsilan, gelöst in Äther (Versuch 9). Nach zweimaligem Fraktionieren wurde Trimethylanilinosilan mit 80proz. Ausbeute erhalten. Die Darstellungsmethode nach H. H. ANDERSON ¹⁵ ohne Lösungsmittel ergab nur sehr geringe Ausbeuten.

Trimethylanilinosilan wurde mit Schwefelwasserstoff umgesetzt nach der Gleichung:

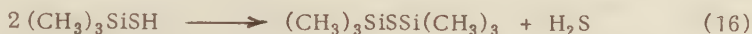


Dabei wurde Trimethylanilinosilan durch ein Wasserbad auf ca. 100°C erwärmt und ein langsamer Strom von Schwefelwasserstoff eingeleitet (Versuch 10). Die Apparatur wurde vorher gründlich mit Lampenstickstoff gespült. Trimethylsilanthiol siedet bei 76°C, so dass es sofort nach dem Entstehen von dem Schwefelwasserstoffstrom mitgenommen wird. Durch einen Schlangenkühler wird es bei -50°C aus dem Gasstrom abgetrennt. Ohne diese Apparatur sind die Ausbeuten sehr gering. Trimethylanilinosilan ($K_{p76.9} = 206^\circ\text{C}$) und Anilin ($K_{p76.0} = 184^\circ\text{C}$) haben einen so hohen Siedepunkt, dass sie im Reaktionsgefäß zurückbleiben. Trimethylsilanthiol ist empfindlich gegen Luftsauerstoff, so dass alle Reaktionen unter Luftausschluss durchgeführt werden mussten. Es reagiert mit Sauerstoff nach den Gleichungen:



wobei es zur Bildung von elementarem Schwefel, Schwefelwasserstoff und Hexamethyldisiloxan kommt.

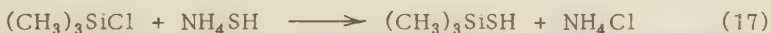
Trimethylsilanthiol zersetzt sich ausserdem unter Schwefelwasserstoffentwicklung, wobei nach der Gleichung:



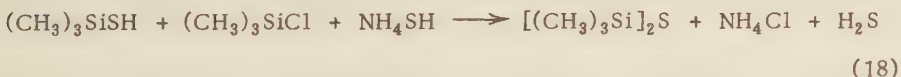
Hexamethyldisilylsulfid entsteht.

G. CHAMPETIER, Y. ETIENNE u. R. KULLMANN ¹⁶ erwähnen die Darstellung von Trimethylsilanthiol aus Trimethylchlorsilan und den Hydrogensulfiden von Li, Na, K und Ammonium.

Da Alkalihydrogensulfide nur sehr schwer völlig alkoholfrei in grösseren Mengen zu erhalten sind, wurde die Reaktion mit Ammoniumhydrogensulfid versucht nach:



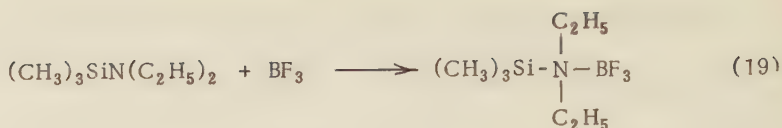
Mit flüssigem Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel und bei -78°C ist die Umsetzung nicht vollständig, obwohl Trimethylchlorsilan im Unterschuss verwendet worden war (Versuch 11). Das unumgesetzte Trimethylchlorsilan liess sich nur schlecht von Trimethylsilanthiol trennen. Ausserdem hatte sich Hexamethyldisilylsulfid gebildet nach der Gleichung:



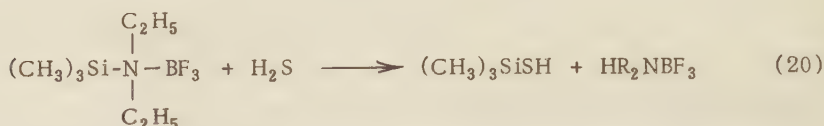
Durch Abänderung dieses Verfahrens gelingt es so in guter Ausbeute Hexamethyldisilylsulfid darzustellen, wovon noch später berichtet werden wird (Versuch 24).

Trimethylsilanthiol entsteht auch bei der Umsetzung von Trimethyl-(diäthylamino)-silan mit Bortrifluorid und Schwefelwasserstoff. Bei tiefen Temperaturen bilden Trialkylaminosilane mit Bortrifluorid beständige Addukte, die mit Säuren zwischen dem Silicium- und Stickstoffatom gespalten werden (J. HUNDECK ¹⁷).

In Versuch 12 wurde Trimethyl-(diäthylamino)-silan, gelöst in Frigen 11, bei -78° mit Bortrifluorid umgesetzt nach der Gleichung:



Dann wurde das entstandene Addukt durch Einkondensieren von überschüssigem Schwefelwasserstoff gespalten, wobei Trimethylsilanthiol und das Diäthylamin-Borfluorid-Addukt entstanden:



Durch Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff verdampft. Aus dem Rückstand wurde das Trimethylsilanthiol im Vakuum abdestilliert.

3. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid ohne Lösungsmittel

Trimethylsilanthiol wurde im Vakuum eingefroren und ein halbes Äquivalent Dischwefeldichlorid aufkondensiert (Versuch 13). Beim langsamen Auftauen kam es unter Gelbfärbung zur Reaktion, wobei eine Gasentwicklung festgestellt wurde. Nach Abziehen der flüchtigen Reaktionsprodukte hinterblieb elementarer Schwefel. Ausserdem waren Trimethylchlorsilan und Schwefelwasserstoff entstanden. Dieser Befund ist nur so zu deuten, dass es primär zur Bildung von Hexamethyldisilyltetrasulfan gekommen war nach der Gleichung:

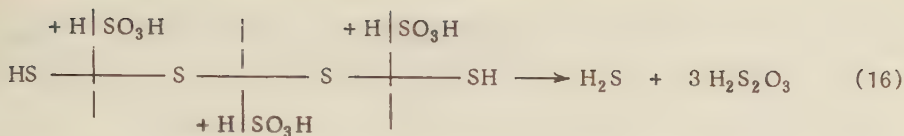


Hexamethyldisilyltetrasulfan reagiert mit dem ebenfalls entstandenen Chlorwasserstoff weiter unter Bildung von Trimethylchlorsilan, Schwefelwasserstoff und Schwefel nach:

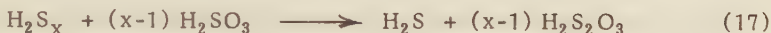


4. Sulfitabbau der Hexamethyldisilylsulfane

Nach M. SCHMIDT u. G. TALSKY¹⁸ kann man die Länge von Schwefelketten in Sulfanen durch Sulfitabbau bestimmen. Für Tetrasulfan kann man den Vorgang folgendermassen formulieren:



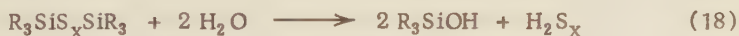
oder nach der allgemeinen Gleichung:



Da nach O.FOSS¹⁹ auch Alkylsulfane durch Sulfit abgebaut werden, müssten auch Silylsulfane mit Sulfit reagieren.

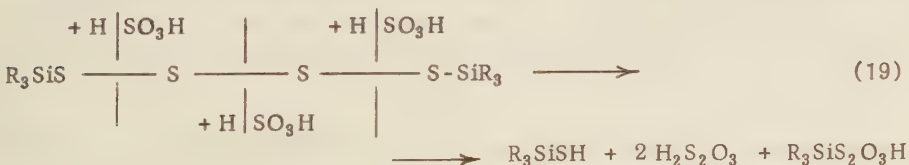
Bei den folgenden Umsetzungen (Versuche 17 - 22) wurde Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid unter sehr schonenden Bedingungen umgesetzt. Dabei wurden die Umsetzungen bei -78°C in organischen Lösungsmitteln ausgeführt, um die bei der Reaktion entstehenden Silylsulfane sofort mit Natriumsulfitlösung umsetzen zu können (Versuch 14).

Es wurden jeweils 1-5 ml der Versuchslösung entnommen und zu 30 ml Natriumsulfitlösung gegeben. Dabei wird das Silylsulfan sofort hydrolytisch gespalten, und es entsteht ein Sulfan nach der Gleichung:



welches sofort mit Sulfit nach Gleichung 16 abgebaut wird. Das entstandene Sulfid wird als Cadmiumsulfid abgetrennt und jodometrisch bestimmt. Im Filtrat wird das überschüssige Sulfit mit Formalin gebunden und das gebildete Thiosulfat direkt mit 0,1n Jodlösung titriert.

Nimmt man an, dass primär der Angriff des Sulfits erfolgt, so kann man diese Reaktion auch nach folgendem Schema formulieren:



Wobei R_3SiSH und $\text{R}_3\text{SiS}_2\text{O}$ durch Wasser zu Sulfid und Thiosulfat hydrolysiert werden, so dass im Endergebnis pro Mol Silyltetrasulfan ein Mol Sulfid und drei Mol Thiosulfat entstehen.

Aus der allgemeinen Gleichung 17 folgt, dass das Verhältnis von gebildetem Sulfid zum gebildeten Thiosulfat stets wie 1 : (x-1) ist. Für die Kettenlänge x gilt daher

$$x = \frac{\text{Mol Thiosulfat}}{\text{Mol Sulfid}} + 1 \quad (20)$$

Da für die Titration von einem Mol Thiosulfat nach der Gleichung



ein Äquivalent Jod verbraucht wird, während für ein Mol Jod nach:



aber 2 Äquivalente Jod nötig sind, ist das Verhältnis von verbrauchter Jodmenge für die Titration des Sulfids zur verbrauchten Jodmenge für die Titration des Thiosulfats wie 2 : (x-1). Daraus erhält man für die Länge x einer Schwefelkette:

$$x = \frac{2 \cdot (\text{ml J}_{\text{Thiosulfat}})}{(\text{ml J}_{\text{Sulfid}})} = 1 \quad (23)$$

Dabei erhält man für Gemische mit verschiedener Kettenlänge natürlich nur Durchschnittswerte.

5. Sulfitabbau von Dischwefeldichlorid

Bei der Umsetzung von Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in organischen Lösungsmitteln musste damit gerechnet werden, dass noch unumgesetztes oder überschüssiges Dischwefeldichlorid in der Lösung vorhanden war. Deshalb wurde geprüft (Versuch 15), wie eine Dischwefeldichloridlösung mit wässriger Natriumsulfitlösung reagiert.

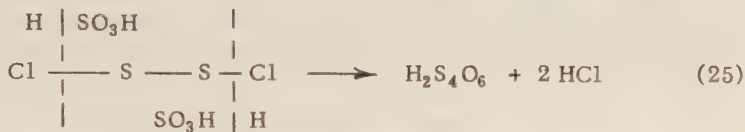
Nach Bereiten einer Lösung von Dischwefeldichlorid in Tetrachlorkohlenstoff mit bekanntem Gehalt wurde 1 ml der Lösung mit zwei Spaltelspitzen Kaliumjodid in 10 ml Schwefelkohlenstoff und 2 ml Wasser ungesetzt nach der Gleichung:



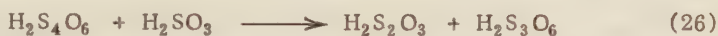
Das ausgeschiedene Jod wurde mit 0.1n Thiosulfatlösung bestimmt (Versuch 16).

Nachdem so nochmals der Gehalt der Dischwefeldichloridlösung bestimmt worden war, wurden 5 ml der Lösung in 30 ml einer 4proz. Natriumsulfitlösung eingetropft. Nach 5 Minuten wurde das überschüssige Sulfit mit Formalinlösung gebunden und das entstandene Thiosulfat mit 0.1n Jodlösung titriert. Dabei wurde

pro Mol Dischwefeldichlorid 1 Mol Thiosulfat gebildet. Der Sulfittabbau lässt sich also auch hier zur quantitativen Gehaltsbestimmung einer Dischwefeldichloridlösung anwenden. Der Abbau erfolgt dabei nach dem Schema:



wobei zuerst Tetrathionat gebildet wird, das mit überschüssigem Sulfid zu Thiosulfat und Trithionat weiterreagiert:



Pro Mol Dischwefeldichlorid entsteht also 1 Mol Thiosulfat, welches 1 Äquivalent Jod verbraucht.

6. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in Frigen

Frisch destilliertes Trimethylsilanthiol wurde in Frigen gelöst und der Gehalt der Lösung durch Umsetzung mit Jodlösung bestimmt (Versuch 17). Nach Abkühlung auf -78°C wurde der Lösung eine ebenfalls gekühlte Lösung von Dischwefeldichlorid zugesetzt, deren Gehalt vorher durch Sulfittabbau bestimmt worden war. Die Umsetzung erfolgte im Verhältnis von 2 : 1 nach der Gleichung:



Der klaren Lösung wurden zwei Proben entnommen und damit der Sulfittabbau durchgeführt. Setzt man die erhaltenen Titrationswerte in Gleichung 23 ein, so erhält man für die Kettenlänge des entstandenen Hexamethyldisilylsulfans folgende Werte:

$$x = \frac{2 \cdot 2,78}{2,59} + 1 = 3,15$$

Für die zweite Bestimmung:

$$x = \frac{2 \cdot 2,68}{2,50} + 1 = 3,14$$

Der theoretische Wert 4 wurde nicht erreicht, wahrscheinlich hatte sich bereits ein Teil der Verbindung zersetzt.

Würde man annehmen, dass beide Reaktionspartner noch unverändert vorliegen, so würde man 1,5 erhalten:

2 Mol Trimethylsilanthiol ergeben einen Verbrauch von 4 Äquivalenten Jod; 1 Mol Dischwefeldichlorid ergibt 1 Mol Thiosulfat, welches 1 Äquivalent Jod verbraucht; folglich erhält man beim Einsetzen der Werte in Gleichung 23 für

$$x = \frac{2 \cdot 1}{4} + 1 = 1,5$$

Die unumgesetzten Bestandteile würden also beim Sulfitabbau eine Kettenlänge von 1,5 ergeben.

Würde man einen Überschuss von Dischwefeldichlorid verwenden, also z.B. eine Umsetzung im Verhältnis von 1 : 1, so erhält man beim Sulfitabbau für $x = 2$. Dass es tatsächlich so ist, wurde in Versuch 22 bestätigt.

Die Isolierung des Silylsulfans gelang nicht. Beim Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum trübte sich die Lösung, und es schied sich Schwefel aus.

7. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in Methylenchlorid und Äther

Bei weiteren Umsetzungen im Verhältnis 2 : 1 wurde als Lösungsmittel Methylenchlorid verwendet (Versuch 18 und 19).

Beim Eintropfen der Dischwefeldichloridlösung kam es nach kurzer Zeit zu einer Trübung. Der Sulfitabbau ergab, wie daraufhin nicht anders zu erwarten war, geringere Werte. Für die Kettenlänge wurde 2,56 und 2,64 erhalten. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur kam es zur weiteren Ausscheidung von Schwefel.

In Versuch 19, ebenfalls in Methylenchlorid durchgeführt, wurde nur eine durchschnittliche Kettenlänge von $x = 2$ erhalten. Auch hier erfolgte sofort nach dem Zusammengeben Trübung und Ausscheidung von Schwefel.

Weitere Umsetzungen wurden in Äther durchgeführt (Versuche 20 und 21). Dabei wurden nach dem Sulfitabbau Kettenlängen von $x = 2,37$ und $x = 2,15$ erhalten.

Auch bei diesen Versuchen erscheint eine teilweise Spaltung durch die gebildete Salzsäure denkbar nach Gleichung 15.

Andererseits sind aber auch die Alkyltetrasulfane schon leicht zersetzlich, wobei sich Schwefel abscheidet.

Ähnlich kann es auch bei dem Silyltetrasulfan formuliert werden, etwa nach der Gleichung:



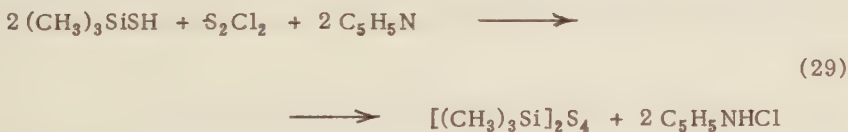
8. Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid in Gegenwart von Pyridin

Eine Lösung von Trimethylsilanthiol in Petroläther wurde mit einer Dischwefeldichloridlösung im Verhältnis 2 : 1 umgesetzt. (Versuch 22). Durch den Zusatz von Pyridin sollte der gebildete Chlorwasserstoff als Pyridiniumchlorid abgefangen werden, um eine Sekundärreaktion mit dem gebildeten Hexamethyldisilylsulfan zu verhindern. Dischwefeldichlorid reagiert unter normalen Bedingungen nicht mit Pyridin, wie U. WANNAGAT u. G. SCHINDLER ²⁰ feststellten.

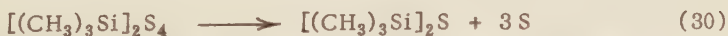
Beim langsamen Eintropfen von Dischwefeldichlorid wurde die Bildung eines Niederschlages beobachtet, der aus Pyridiniumchlorid bestand. Nach erfolgter Umsetzung wurde der Sulfidabbau vorgenommen. Für das gebildete Thiosulfat wurden 0,28 ml und für das Sulfid 4,90 ml 0,1n Jodlösung verbraucht. Das ergibt für die Kettenlänge

$$x = \frac{2 \cdot 0,28}{4,9} + 1 = 1,1$$

Es war also keine Schwefelkette entstanden. Dafür war aber das gesamte Sulfid erhalten geblieben. Das ist nur so zu erklären, dass sich das Trimethylsilanthiol zum Hexamethyldisilyltetrasulfan umgesetzt hatte nach der Gleichung:



welches in Anwesenheit von Pyridin scheinbar unbeständig ist und weiter zerfällt in Hexamethyldisilylsulfid und Schwefel nach:



Um den Einfluss von überschüssigem Dischwefeldichlorid zu untersuchen, wurde ein weiteres Äquivalent Dischwefeldichloridlösung zugesetzt und anschliessend der Sulfidabbau vorgenommen. Durch den Sulfidabbau des überschüssigen Dischwefeldichlorids entstanden 3,42 ml 0,1n Thiosulfat, und für das Sulfid wurden 4,88 ml 0,1n Jodlösung verbraucht. Das bedeutet also, dass bei weiterem Zusatz von Dischwefeldichlorid keine Reaktion mehr stattgefunden hatte. Das Hexamethyldisilylsulfid blieb unverändert. Durch das überschüssige Dischwefeldichlorid wurde beim Sulfidabbau eine Kettenlänge von $x = 2,4$ vorgetäuscht, was mit der Theorie gut übereinstimmt. Weitere Versuche ergaben analoge Ergebnisse.

IV. Umsetzung von Hexaalkyldisilylsulfid mit Schwefel

1. Allgemeines

Bei der Umsetzung von Hexamethyldisilylsulfid mit Schwefel erhielten M. SCHMEISSER u. W. BURGEMEISTER ⁵ rotstichig gelbbraune Öle von unangenehmem Geruch. Die Öle entstanden bereits beim kurzzeitigen Erhitzen auf 200°C nach der Gleichung:

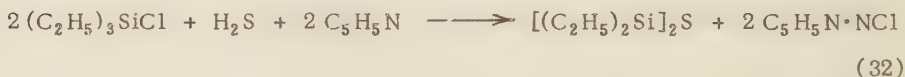


$$x = 2, 4, 6, 8$$

Da von den erhaltenen Produkten lediglich die Molekulargewichte bestimmt worden waren, erschien eine Untersuchung durch Sulfitabbau angebracht.

2. Darstellung von Hexamethyldisilylsulfid

Hexaäthyldisilylsulfid kann man aus Triäthylchlorsilan, Schwefelwasserstoff und Pyridin mit guter Ausbeute nach der Gleichung:

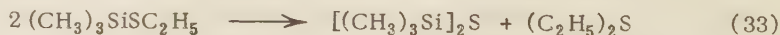


darstellen. (G. CHAMPETIER, Y. ETIENNE u. R. KULLMANN ²¹).

Die entsprechende Methylverbindung lässt sich nach diesem Verfahren nicht darstellen (Versuch 23). Beim Umsatz von Trimethylchlorsilan mit Pyridin und Schwefelwasserstoff in benzolischer Lösung lässt sich auch bei stundenlangem Kochen kein wesentlicher Umsatz erzielen.

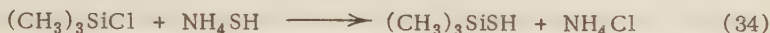
Andere bekannte Verfahren zur Darstellung von Hexamethyldisilylsulfid sind umständlich und eignen sich nicht für die Darstellung grösserer Mengen.

C. EABORN ²² erhielt Hexamethyldisilylsulfid durch 14stündiges Kochen von Trimethyljodsilan mit Silbersulfid. Nach M. SCHMEISSER u. H. MÜLLER ²³ entsteht Hexamethyldisilylsulfid bei der thermischen Zersetzung von Trimethyl-(äthylmercapt)-silan nach:

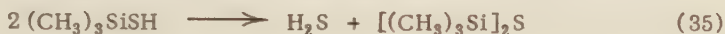


Da sich die obengenannten Reaktionen wenig zur präparativen Darstellung eignen, wurde ein Verfahren entwickelt, um Hexamethyldisilylsulfid aus Ammoniumhydrogensulfid und Trimethylchlorsilan zu gewinnen. Durch gleichzeitiges

Einleiten von Ammoniak und Schwefelwasserstoff in Äther unterhalb von 0°C wurde ein weisser Kristallbrei von Ammoniumhydrogensulfid erhalten (Versuch 24). Nach Zugabe der berechneten Menge Trimethylchlorsilan wurde noch eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Dabei kommt es zu folgender Reaktion:



Trimethylsilanthiol zersetzt sich beim Kochen unter Schwefelwasserstoffentwicklung und liefert Hexamethyldisilylsulfid nach der Gleichung:



Nach diesem einfachen Verfahren erhält man schnell ohne grossen Arbeitsaufwand Hexamethyldisilylsulfid.

3. Umsetzung von Hexamethyldisilylsulfid mit Schwefel

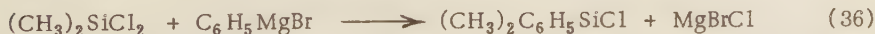
Hexamethyldisilylsulfid wurde mit 3 Äquivalenten Schwefel unter Luftausschluss 10 Stunden bei 210°C erhitzt, um eine Reaktion nach Gleichung (31) zu erlangen (Versuch 25). Ausser einer Dunkelfärbung der Ausgangssubstanzen konnte keine Veränderung beobachtet werden. Beim Abkühlen kristallisierte der nur zum geringen Teil gelöste Schwefel wieder aus. Ein homogenes Öl wurde nicht erhalten.

In Versuch 26 wurde eine grössere Menge Hexamethyldisilylsulfid mit nur 2 Äquivalenten Schwefel umgesetzt. Nach 6stündigem Erhitzen auf 210°C war keine Veränderung zu erkennen. Auch beim erneuten Erhitzen auf 350°C war keine Reaktion eingetreten. Die Ausgangsprodukte wurden unverändert wieder zurück-erhalten.

4. Umsetzung von Bis-Dimethylphenylsilylsulfid mit Schwefel

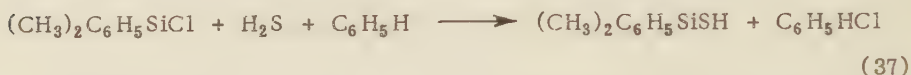
a. Darstellung von Bis-Dimethylphenylsilylsulfid

Durch Umsetzung von Phenylmagnesiumbromid mit Dimethyldichlorsilan (Versuch 27) wurde nach der Gleichung:



Dimethylphenylchlorsilan dargestellt. Es sollte als Ausgangssubstanz für die Darstellung von Dimethylphenylsilanthiol dienen. Es sollten Umsetzungen nach Gleichung 12 durchgeführt werden.

Zu Pyridin und Schwefelwasserstoff in Äther wurde bei -78°C Dimethylphenylchlorosilan getropft (Versuch 28). Beim langsamen Erwärmen auf Raumtemperatur destillierte der überschüssige Schwefelwasserstoff ab. Beim Abziehen des Äthers im Vakuum wurde eine stürmische Schwefelwasserstoffentwicklung beobachtet, die auf eine Zersetzung analog Gleichung 35 schliessen liess. Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 125°C bei 0,1 Torr über. Das Destillat erstarrte zu weissen übelriechenden, bei 30°C schmelzenden Kristallen. Auf Grund des Schwefelgehaltes wurde festgestellt, dass Bis-Dimethylphenylsilylsulfid nach folgender Gleichung entstanden war:



Durch Schwefelwasserstoffabspaltung entstand daraus:



Vergleicht man Versuch 28 mit Versuch 23, so ergibt sich, dass durch Ersatz einer Methylgruppe durch eine Phenylgruppe die Reaktionsfähigkeit des Chlorosilans nach Gleichung (37) gesteigert wird. Das entstandene Silanthiol wird jedoch durch die Phenylgruppe noch nicht so stark stabilisiert, um die Reaktion nach Gleichung (38) zu verhindern. Die entstandene Verbindung wurde für die Umsetzung mit Schwefel verwendet.

b. Bis-Dimethylphenylsilylsulfid und Schwefel

Bis-Dimethylphenylsilylsulfid wurde mit 2 Äquivalenten Schwefel in einem Einschlussrohr 3 Stunden auf 240°C erhitzt. Es entstand kein homogenes Öl. Nach dem Abschrecken mit Eiswasser wurde der Rohrinhalt in Benzol gelöst und von mehreren Proben der Sulfitabbau durchgeführt. Für die Länge der Schwefelkette wurden folgende Werte erhalten: $x = 1,28, 1,29, 1,40$. Es waren also keine Schwefelketten entstanden. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches mit mehr als 2 Äquivalenten Schwefel wurden beim Sulfitabbau nie Werte über 1,4 erhalten (Versuch 29).

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass bei der Umsetzung von Alkylsilylsulfiden mit Schwefel keine Alkylsilylsulfane erhalten wurden.

Auch eine Alkylabspaltung durch Schwefel, wie bei den analogen Zinnverbindungen, konnte nicht beobachtet werden.

V. Umsetzung von Alkylzinnverbindungen mit Schwefel

1. Allgemeines

Von organosubstituierten Zinnverbindungen des Schwefels kennt man bisher nur einfache Sulfide; Polysulfide sind bisher unbekannt. Nach T. HARADA ²⁴ und G. S. SASIN ²⁵ sind die Sulfide aus den entsprechenden Oxyden oder Chloriden mit Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfid erhältlich. Nachdem besonders die Butylverbindungen des Zinns auch technisches Interesse gefunden haben, so z.B. als Stabilisierungsmittel für Polyvinylchlorid, wird auch ein Verfahren zur Herstellung von Di- und Trialkylzinnsulfiden in der Patentliteratur beschrieben (M. CRAULAND ²⁶).

Im folgenden soll nun über Umsetzungen von Trialkylzinnsulfiden mit elementarem Schwefel berichtet werden, bei denen man mit der Bildung von Polysulfiden hatte rechnen können.

Es wurde jedoch statt dessen eine neue Reaktionsweise der Trialkylzinnsulfide entdeckt, die auch für die Zinntetraalkyle charakteristisch ist. So wird auch über die Reaktion der Zinnalkyle und -aryle mit elementarem Schwefel berichtet werden.

2. Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit elementarem Schwefel

a. Darstellung und Analyse von Hexabutyldizinnsulfid

Da in der Patentauslegeschrift von M. CRAULAND ²⁶ lediglich die technische Herstellung von Hexabutyldizinnsulfid beschrieben ist, wurde diese Substanz nach diesem Verfahren hergestellt (Versuch 30) und im Hochvakuum destilliert. Von der reinen Substanz wurde das Molekulargewicht und der Brechungsindex bestimmt (Versuch 31). Mit der reinen Ausgangssubstanz wurden die Analyseverfahren für die zu erwartenden Zinnpolysulfide erprobt. Der Zinngehalt wurde nach der einfachen und schnellen Methode von K. A. KOCHESHKOV ²⁷ bestimmt (Versuch 32). Hierbei wird die Zinnverbindung in einem Quarzrohr eingewogen und mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure zersetzt. Nach dem Glühen im Gebläse wird das Zinn als Zinndioxyd ausgewogen.

Für die Bestimmung des Schwefels wurden drei verschiedene Verfahren ausgearbeitet, um eine genaue Bestimmung von kettenförmig gebundenem Schwefel zu ermöglichen.

Beim Aufschluss der Verbindungen nach B. WURTZSCHMITT ²⁸ wird der gesamte Schwefel zum Sulfat oxydiert und als Bariumsulfat gravimetrisch bestimmt

(Versuch 33). Eine Unterscheidung der verschiedenen Bindungsarten des Schwefels ist hierbei nicht möglich.

Wenn man Hexabutylzinnsulfid mit überschüssiger 0,1n Jodlösung schüttelt und nach 5 Minuten mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert, so erhält man aus dem Verbrauch an 0,1n Jodlösung den Gehalt an sulfidisch gebundenem Schwefel (Versuch 34).

Da man rein formal bei einer kettenförmigen Schwefelverbindung einem Schwefelatom die Ladung -2 und allen anderen die Ladung Null zuteilt, so erhält man aus dem Verhältnis von Gesamtschwefel zu Sulfidschwefel die Kettenlänge der betreffenden Verbindung. Bei der vorliegenden Verbindung, dem Hexabutyldizinnsulfid, wurde also in Übereinstimmung mit der Theorie der Wert 1 erhalten. Der gesamte Schwefel ist also sulfidisch gebunden.

Da die Gesamtschwefelbestimmung als Bariumsulfat keine sehr schnelle Methode ist, wurde nach einer anderen schnelleren gesucht.

Der Sulfitabbau im wässrigen Medium ist nur mit solchen kettenförmigen Schwefelverbindungen möglich, die eine gewisse Löslichkeit in Wasser besitzen und mit Sulfid-Ionen reagieren können. Enthalten die Verbindungen viele hydrophobe Gruppen, wie z.B. Phenyl- oder Butyl-Gruppen, so ist eine Reaktion dieser Verbindungen mit wässrigen Sulfidlösungen erschwert.

Da Hexabutyldizinnsulfid und die daraus mit Schwefel entstandenen Öle in Wasser völlig unlöslich waren und mit einer Sulfidlösung nicht reagierten, wurde ein neues Verfahren ausgearbeitet.

Wie bereits beschrieben, reagierte Hexabutyldizinnsulfid mit Jodlösung und erlaubte so eine Bestimmung des sulfidischen Schwefels. Diese Reaktion verläuft formal nach der Gleichung:

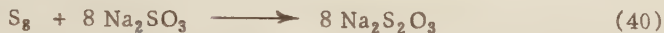


Gibt man das Hexabutyldizinnsulfid, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, zu überschüssiger Jodlösung, so findet die Reaktion im organischen Medium statt, da sich sofort elementares Jod in CCl_4 löst und so rasch mit Hexabutyldizinnsulfid reagieren kann.

Der bei dieser Reaktion entstehende Schwefel kann sich dabei sofort in dem ihn umgebenden Medium lösen. Bei einer Einwaage von 100 mg Substanz werden bei einem Schwefelgehalt von 5% 5 mg Schwefel gebildet.

In 10 ml CCl_4 lösen sich aber bei 20° 72 mg Schwefel, so dass die Zugabe von 10 ml CCl_4 ausreicht, um den entstehenden Schwefel, auch bei Vorliegen von Kettenschwefel, in Lösung zu halten. Der gelöste Schwefel wurde von der wäss-

rigen Phase abgetrennt und nach M. SCHMIDT u. G. TALSKY¹⁸ dem Sulfitabbau unterworfen, wobei nach Zugabe von Natriumsulfitlösung mit Alkohol homogenisiert wurde. Die Reaktion verläuft dann sehr schnell nach der Gleichung:



Das entstandene Thiosulfat wird nach Bindung des überschüssigen Sulfits mit Formalinlösung mit 0,1n Jodlösung quantitativ bestimmt (Versuch 35).

Die Kombination von Jodoxydation und Sulfitabbau erlaubt eine schnelle Bestimmung des sulfidischen und des gesamten Schwefels. Das Verhältnis beider Bestimmungen ergibt die Kettenlänge einer eventuell vorliegenden Schwefelkette.

b. Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 1 Äquivalent Schwefel

Hexabutyldizinnsulfid wurde mit 1 Äquivalent Schwefel in einem Bombenrohr eingeschmolzen und bis zum Schmelzpunkt des Schwefels erhitzt (Versuch 36). Beim Umschütteln löste sich ein Teil des Schwefels mit gelber Farbe im Lösungsmittel und schied sich nach dem Abkühlen wieder aus. Erst nach mehrstündigem Erhitzen auf 200°C wurde der gesamte Schwefel aufgelöst, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbte. Beim erneuten Abkühlen konnte keine Abscheidung von Schwefel beobachtet werden. Erst ab 250°C wurde eine Zersetzung und Abscheidung von elementarem Zinn und Schwefel beobachtet.

c. Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 2 Äquivalenten Schwefel

Nach siebenstündigem Erhitzen von Hexabutyldizinnsulfid mit Schwefel konnte eine vollständige Auflösung des Schwefels erzielt werden (Versuch 37). Auch beim Abkühlen mit flüssiger Luft konnte der Schwefel nicht mehr zur Abscheidung gebracht werden. Es hatte also eine Reaktion stattgefunden. Das Reaktionsprodukt wurde anschliessend im Hochvakuum destilliert, wobei gelbe Öle erhalten wurden, die in absolutem Alkohol löslich waren. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löste sich das Reaktionsprodukt klar auf, während reines Hexabutyldizinnsulfid unlöslich bleibt. Die Analysen (Versuche 38 und 39) der bei der Destillation erhaltenen 2. und 3. Fraktion ergaben die folgenden in der Tabelle erhaltenen Ergebnisse. Die Daten der Ausgangssubstanz sind zum Vergleich mit angeführt:

Tabelle 1

Substanz	Hexabutyl- dizinnsulfid	Fraktion 2 aus Vers. 38	Fraktion 3 aus Vers. 39
Molekulargewicht	612,2	695	750
% Zinngehalt	38,78	39,1	40,5
% Schwefel			
n. WURTZSCHMITT	5,24	7,2	9,4
% Sulfidschwefel	5,24	6,7	9,4
% S nach Sulfitabbau	5,24	7,2	9,1

Wie aus den Analysendaten in Tabelle 1 eindeutig hervorgeht, ist es bei der Umsetzung von Hexabutyl-*dizinnsulfid* mit Schwefel zu keiner Polysulfidbildung etwa nach der Gleichung



gekommen. Eine solche Verbindung hätte folgende theoretische Werte:

Substanz	Molekular- gewicht	Schwefelgehalt	Zinngehalt
$(C_4H_9)_6Sn_2S_3$	676,3	14,23%	35,1%

Diese Verbindung hätte bei der Schwefelbestimmung ein Verhältnis von Gesamtschwefel zu Sulfidschwefel wie 3 : 1 ergeben müssen. Ausserdem hätte der Zinngehalt geringer sein müssen als bei der Ausgangssubstanz.

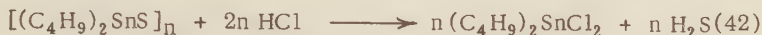
d. Umsetzung von Hexabutyl-*dizinnsulfid* mit 4 Äquivalenten Schwefel

Um zu prüfen, mit wieviel Äquivalenten Schwefel Hexabutyl-*dizinnsulfid* reagiert, wurde in Versuch 40 die Menge des zugesetzten Schwefels verdoppelt und so lange erhitzt, bis sich beide Substanzen miteinander umgesetzt hatten. Nach der Destillation im Hochvakuum wurde die Hauptfraktion analysiert (Versuch 41).

Wieder wurde kein Kettenschwefel festgestellt. Das Molekulargewicht von 700, der Sulfidschwefelgehalt von fast 12% und der Zinngehalt von 43% deuteten auf das Vorliegen einer ringförmigen Zinnschwefelverbindung hin. Das gelbe Öl wurde nochmals destilliert und der Brechungsindex (Versuch 42) sowie der Schwefelgehalt bestimmt (Versuch 43).

Durch Umsetzung mit Chlorwasserstoff (Versuch 44) konnte aus dem gelben Öl nach mehrmaligem Umkristallisieren ein fester weisser Stoff erhalten werden, dessen Schmelzpunkt zwischen 39-40°C lag.

Durch Bestimmung des Mischschmelzpunktes konnte nachgewiesen werden, dass der erhaltene Stoff Dibutylzinndichlorid $F = 40,5^\circ$ war. Die Reaktion mit Chlorwasserstoff müsste also nach folgender Gleichung verlaufen sein:



In der folgenden Tabelle sind die errechneten Werte für das trimere Dibutylzinnsulfid den Analysenwerten des Umsetzungsproduktes aus Versuch 40 gegenübergestellt.

Substanz	Molekulargewicht	Schwefelgehalt	Zinngehalt	Brechungsindex
$[(C_4H_9)_2SnS]_3$	795	12,2%	44,6%	1,5742 bei 16°C 1,5680
Umsetzungsprodukt Versuch 40	700	12%	43,2%	1,5619 bei 17,5°C bis 1,5799

Die für Dibutylzinnsulfid angegebenen Brechungsindizes stammen aus der Patentliteratur und gelten für Produkte, die nicht destilliert worden sind.

e. Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 9 Äquivalenten Schwefel

In Versuch 45 wurde Hexabutyldizinnsulfid mit 9 Äquivalenten Schwefel zur Reaktion gebracht, um festzustellen, wieviel Schwefel maximal umgesetzt werden kann. Nach 6stündigem Erhitzen auf 180°C wurde abgekühlt. Es fiel eine leuchtend rote kristalline Substanz aus, die durch den Mischschmelzpunkt als elementarer Schwefel identifiziert wurde. Das erhaltene rotbraune Öl wurde in absolutem Alkohol gelöst, vom ausgeschiedenen Schwefel abgesaugt und vom Lösungsmittel befreit. Von dem erhaltenen Öl wurden Schwefelanalysen gemacht (Versuch 46). Beim Sulfitabbau wurde der doppelte Prozentgehalt an Schwefel gefunden wie bei der Bestimmung des sulfidischen Schwefels. Das Vorliegen eines Disulfids erscheint aber in Anbetracht der Unreinheit des Reaktionsproduktes unwahrscheinlich. Wahrscheinlich enthält die Substanz noch gelösten oder nicht an Zinn gebundenen polysulfidischen Schwefel.

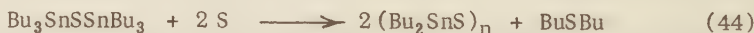
f. Untersuchung der flüchtigen Nebenprodukte

Bisher wurde lediglich von den zinnhaltigen Hauptprodukten bei der Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit Schwefel berichtet. Bei den im Hochvakuum durchgeführten Reaktionen wurden in den zwischengeschalteten, mit flüssiger Luft gekühlten Fällen auch flüchtige Produkte gefunden. Neben geringen Mengen von bereits bei Raumtemperatur flüchtigen Stoffen wie Schwefelwasserstoff, Mercaptane, Butan und Buten, wurde stets ein gelbes Öl erhalten. Um die für eine Analyse nötige Menge zu erhalten, wurde Hexabutyldizinnsulfid mit 3 Äquivalenten Schwefel 20 Stunden lang erhitzt, um einen möglichst quantitativen Umsatz zu erhalten. Das Reaktionsprodukt wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum destilliert. Zwischen 82-92°C ging ein gelbliches Öl über. Bei Normaldruck hatte das Öl den gleichen Siedepunkt wie Dibutylsulfid, welches bei 180-185° siedet (Versuch 47).

Ein Teil des erhaltenen Öles wurde in Versuch 48 nach einer Vorschrift von H. L. GRAY u. G. O. GUTEKUNST ²⁹ mit Kaliumpermanganatlösung zum Dibutylsulfon vom Schmelzpunkt F = -43°C oxydiert nach:



Die Entstehung von Dibutylsulfid zeigt deutlich, dass Schwefel in der Lage ist, aus Hexabutyldizinnsulfid zwei Butylgruppen abzuspalten etwa nach folgender Gleichung:



Theoretisch müssten bei dieser Umsetzung aus 20,7 g Hexabutyldizinnsulfid 4,95 g Dibutylsulfid entstehen. 3,5 g Dibutylsulfid wurden bei Versuch 46 abdestilliert. Das sind 71% Ausbeute an Dibutylsulfid.

Darstellung und Analyse von Dibutylzinnsulfid

Um das nach Gleichung 44 erhaltene Dibutylzinnsulfid mit einem reinen auf anderem Wege hergestellten Produkt vergleichen zu können, wurde dieses aus Dibutylzinndichlorid und Natriumsulfid dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente das polymere unschmelzbare Dibutylzinnoxid, welches durch Behandeln mit Chlorwasserstoff (Versuch 49) in das Chlorid umgewandelt wurde:



Das erhaltene Dibutylzinndichlorid wurde in Versuch 50 mit Natriumsulfid umgesetzt nach der Gleichung:



Das Reaktionsprodukt wurde ausgeäthert, da es in Natriumsulfid erheblich löslich ist. Nach Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvakuum destilliert, wobei die Hauptmenge von 215-220°C überging. In der folgenden Tabelle werden die erhaltenen Analysenwerte (Versuch 51) mit den theoretischen Werten von trimerem Dibutylzinnsulfid verglichen.

Tabelle 2

$[(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnS}]_3$	Molekulargewicht	Schwefelgehalt	Zinngehalt
Errechnet	795	12,2 %	44,6 %
Erhalten	709	12,5 %	44,6 %

Nach erneuter Destillation wurde der Brechungsindex bei 20° bestimmt (Versuch 52). Er hat bei dem fast farblosen Öl den Wert 1,5799.

In Versuch 53 wurde das Dibutylzinnsulfid mit Chlorwasserstoff in das bei 39°C schmelzende Dibutylzinnchlorid umgewandelt. Dieser Versuch geht auch hier fast quantitativ unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

Durch diese Untersuchungen ist nunmehr die Existenz eines cyclischen, trimeren Dibutylzinnsulfids gesichert. Der Vergleich des reinen Dibutylzinnsulfids mit den Umsetzungsprodukten von Hexabutyldizinnulfid mit Schwefel ergab eine völlige Übereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Durch die Kenntnis der Brechungsindizes und Siedepunkte der reinen Substanzen war es möglich, bei weiteren Umsetzungsprodukten schon durch Bestimmung des Brechungsindex und des Siedepunktes auf die ungefähre Zusammensetzung zu schließen.

In den vorangegangenen Versuchen konnte gezeigt werden, dass eine Schwefelschmelze durch Hexabutyldizinnulfid zu sulfidischem Schwefel abgebaut wird. Als günstigste Umsetzungstemperatur ergab sich bei den Versuchen die Temperatur von 180-190°C. Das ist aber gerade die Temperatur, wo nach R.F. BACON u. R. FANELLI³⁰ die Viskosität des flüssigen Schwefels ein Maximum erreicht. Diese Erscheinung wird nach R.E. POWELL u. H. EYRING³¹ mit der Annahme gedeutet, dass in der Schmelze eine Umwandlung der ringförmigen Molekeln in kettenförmige unter Molekelvergrößerung stattfindet. Durch diese thermische Ringaufsprengung, die bereits bei ca. 160°C einsetzt, wird der Schwefel bedeutend reaktionsfähiger, wobei es zur Abspaltung von Butylgruppen aus dem Hexabutyldizinnulfid kommt. Hexabutyldizinnulfid selbst besitzt eine beträchtliche thermische Stabilität. Erst beim Erhitzen auf über 250°C kommt es zur Abschei-

dung von elementarem Zinn, das sich durch Auftreten eines Zinnspiegels an den Kolbenwandungen zu erkennen gibt. Dabei entstehen u.a. Butan und Buten.

3. Umsetzung von Tetrabutylzinn mit Schwefel

Das zunächst überraschende Ergebnis der Spaltung der Kohlenstoff-Zinn-Bindung durch elementaren Schwefel liess vermuten, dass auch Tetraalkylzinnverbindungen dieser Reaktion zugänglich sind.

In Versuch 54 wurde Tetrabutylzinn mit 2 Äquivalenten Schwefel umgesetzt. Da Tetrabutylzinn bereits bei einem Druck von 12 Torr bei 148°C siedet, wurde bei einem Stickstoffdruck von 8 Torr mit einem 150°C heissen Ölbad erhitzt. Nach etwa einer Stunde hatte sich der Siedepunkt der Flüssigkeit soweit erhöht, dass die Badtemperatur auf 190°C gesteigert werden musste, um ein Rückflusskochen zu ermöglichen. Der Schwefel hatte sich völlig gelöst.

Bei der Destillation im Hochvakuum konnte an Hand des Siedepunktes festgestellt werden, dass ca. die Hälfte des eingesetzten Tetrabutylzinns unumgesetzt geblieben war. Die andere Hälfte des Destillates, die in 2 Fraktionen unterteilt worden war, die zwischen 123-145°C und 145-210°C siedeten, bestanden aus gelben, schwefelhaltigen Ölen. Da wegen des Siedepunktes von 75-80°C die Umsetzung im Hochvakuum ungünstig ist, wurde bei den weiteren Versuchen im Einschlussrohr gearbeitet.

So wurde Tetrabutylzinn mit 2 Äquivalenten Schwefel in einem dickwandigen Einschlussrohr 1 Stunde auf 180°C erhitzt, wobei öfters umgeschüttelt wurde. Dabei wurde wieder eine völlige Auflösung des Schwefels beobachtet (Versuch 55).

Die Destillation im Hochvakuum ergab drei Fraktionen, die nach Siedepunkt und Brechungsindex aus unumgesetztem Tetrabutylzinn, Hexabutyldizinnsulfid und Dibutylzinnsulfid bestanden.

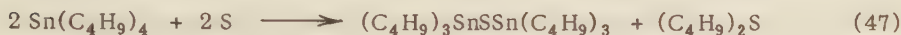
Die 3. Fraktion wurde mit Chlorwasserstoff behandelt, wobei etwa die Hälfte der entstandenen Substanz aus Dibutylzinndichlorid bestand (Versuch 56).

Etwa die Hälfte des Umsetzungsproduktes aus Versuch 55 wurde erneut mit 2 Äquivalenten Schwefel umgesetzt, wobei 2 Stunden auf 180°C erhitzt wurde. Der nicht umgesetzte Schwefel wurde abgesaugt und der Rest im Hochvakuum destilliert. Auffällig war bei dieser Reaktion das Auftreten einer dunkelroten Färbung, die auch schon bei den vorausgegangenen Umsetzungen von Hexabutyldizinnsulfid mit sehr viel Schwefel, wie z.B. in Versuch 45, beobachtet werden konnte. Auch das bei der Hochvakuumdestillation übergehende Öl war dunkelrot, wobei sich auch ein roter fester Stoff abschied, der als Schwefel identifiziert wurde. Der in Versuch 45 und 57 erhaltene rote Schwefel verlor seine Farbe beim Schmelzen.

Die roten Öle wurden beim Stehen an der Luft nach einigen Stunden merklich heller unter Ausscheidung von Schwefel. Es handelt sich hier wahrscheinlich um die Zersetzung von gebildeten Dibutylpolysulfiden.

So haben z.B. F. FEHÉR, G. KRAUSE u. K. VOGELBRUCH ³² bei der Darstellung von Diäthylpentasulfan aus Diäthyltrisulfan und Schwefel bei achttündigem Erhitzen auf 200°C ein leuchtendrotes Öl erhalten. Auch die Alkylsulfane zersetzen sich an der Luft allmählich unter Abscheidung von Schwefel.

Durch die vorausgegangenen Versuche konnte gezeigt werden, dass auch Tetra-butylzinn unter der Einwirkung von geschmolzenem Schwefel Butylgruppen abspaltet, wobei in erster Stufe Hexabutyldizinnsulfid gebildet wird nach der Gleichung:



Ist überschüssiger Schwefel vorhanden, so reagiert dieser weiter nach:



Als Nebenreaktion wird ebenfalls Schwefel für die Butylpolysulfidbildung verbraucht nach:



4. Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Schwefel

Über die Phenylierung von Schwefel berichteten bereits R. W. BOST u. P. BORGSTROM ³³. Bei der Umsetzung von Tetraphenylzinn mit 3 Äquivalenten Schwefel wurde nach zehnstündigem Erhitzen auf 170°C Diphenylsulfid erhalten. Beim Erhitzen mit 5 Äquivalenten bei 190°C entstand neben Diphenylsulfid in der Hauptsache Diphenyldisulfid. Unter etwas schärferen Bedingungen erhielten die oben genannten Autoren ausserdem noch Thianthren. Über Produkte, die sich aus Zinntetraphenyl gebildet haben könnten, wird nicht berichtet.

In Versuch 59 wurde Tetraphenylzinn mit 3 Äquivalenten Schwefel bei 160°C 3 Tage im Einschliessrohr erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in heissem Xylol gelöst, wobei beim Erkalten nicht umgesetztes Tetraphenylzinn auskristallisierte. Aus dem in Xylol löslichen Produkt konnte ein weisser kristalliner Stoff isoliert werden, der einen Schmelzpunkt von 175-177°C hatte. Qualitativ konnte Zinn und Schwefel in der Substanz nachgewiesen werden. Der Schwefel war sulfidisch gebunden, da mit halbkonzentrierter Salzsäure Schwefelwasserstoff entwickelt wurde. Um weitere Substanz für eine quantitative Analyse zu gewinnen, wurde eine grössere Menge der Ausgangsprodukte umgesetzt (Versuch 60). Dabei wurde

zunächst 2 Stunden auf 210°C erhitzt, um die Substanzen zum Schmelzen zu bringen, da sonst die Reaktion sehr langsam geht. Anschliessend wurde noch 10 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach Lösen des zähflüssigen olivbraunen Reaktionsproduktes in Benzol wurde nach Abtrennen des nicht umgesetzten Tetraphenylzinns aus der benzolischen Lösung eine kristalline Substanz isoliert. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurden weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 184,5 bis 185,5°C erhalten. Beim Kochen mit halbkonzentrierter Salzsäure entwickelte sich Schwefelwasserstoff, wobei sich die kristalline Substanz in eine Flüssigkeit umwandelte. Nach Behandeln der Flüssigkeit mit Petroläther und nach mehrmaligem Umkristallisieren konnte eine feste Substanz vom Schmelzpunkt $F = 42^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden (Versuch 62). Es handelte sich um Diphenylzinndichlorid $F = 42^{\circ}\text{C}$.

In der nachfolgenden Tabelle werden die in Versuch 61 erhaltenen Analysendaten mit den entsprechenden errechneten Werten für das trimere Diphenylzinnsulfid verglichen.

Tabelle 3

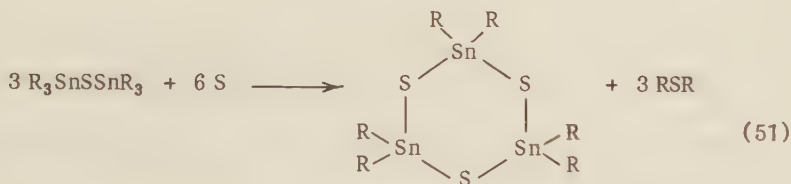
Substanz	Molekulargewicht	Schwefelgehalt	Zinngehalt
$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnS}]_3$	914	10,50 %	38,95 %
Umsetzungsprodukt aus Versuch 60	857	10,75 %	38,76 %

Tetraphenylzinn hatte sich also mit Schwefel zum trimeren Diphenylzinnsulfid umgesetzt nach der Gleichung:



5. Zusammenfassung

Bei dem Versuch, eine Schwefeleinlagerung in die Verbindung $R_3SnSSnR_3$ zu erhalten, wurde die überraschende Feststellung gemacht, dass es nicht zur Bildung eines Polysulfides der Formel $R_3SnS_xSnR_3$ kommt, sondern dass sich Butylgruppen abspalten. Dabei gelang es, die Reaktionsprodukte zu isolieren, so dass auch Aussagen über den Reaktionsweg möglich sind. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

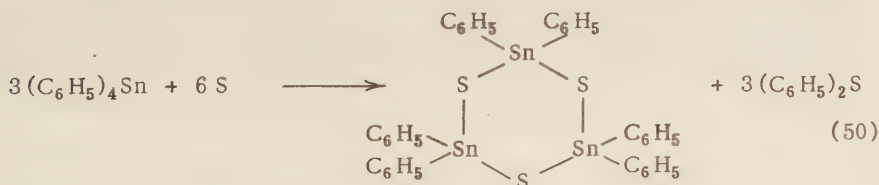


Diese Reaktion wurde auf die Grundkörperklasse R_4Sn der Organozinnverbindungen übertragen. Tetraalkylzinn reagiert ebenfalls mit Schwefel unter Butylabspaltung, wobei es in erster Stufe zur Bildung von Hexaalkyldizinnsulfid kommt nach der Gleichung:



Unter erneuter Butylabspaltung verläuft die Reaktion weiter nach Gleichung (51).

Bei der Verwendung von Tetraphenylzinn als Ausgangsprodukt konnte das bisher noch nicht bekannte trimere Diphenylzinnsulfid dargestellt werden nach der Gleichung

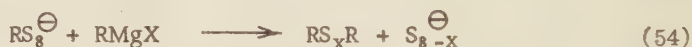


Die entstehenden ringförmigen Verbindungen besitzen bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen eine so hohe Stabilität, dass sie mit Schwefel nicht mehr weiter reagieren und darum isoliert werden können. Durch die Verwendung anderer Alkyl- oder Arylverbindungen, wie z.B. Tributylzinnschlorid, welches ebenfalls mit Schwefel reagiert, könnte man möglicherweise noch unbekannte interessante Verbindungen isolieren.

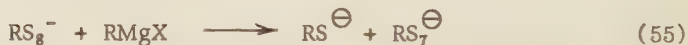
Die Verbindungen vom Typ R_4Sn sind bemerkenswert stabile Substanzen, was sich besonders in der hohen Thermostabilität äussert. Die Sn-C-Bindung hat eine grosse Ähnlichkeit mit der C-C-Bindung, jedoch bestehen grosse Unterschiede hinsichtlich der Reaktionsfähigkeit gegenüber stark polaren Reagenzien. Eine Alkyl- oder Aryl-Abspaltung gelingt mehr oder weniger leicht mit Substanzen wie HCl, Halogenen, CCl_4 , $SnCl_4$, $BiCl_3$ und $AlCl_3$, wobei die entsprechenden Organozinnhalogenide gebildet werden. Über den Mechanismus dieser Eliminierungsreaktionen ist bisher wenig bekannt, auch dürfte er sich sehr wesentlich von der Reaktion mit Schwefel unterscheiden.

Von Umsetzungen mit vergleichbaren Verbindungen liesse sich die Reaktion von Phenyllithium mit Schwefelketten (A. SCHÖNBERG ³⁴) sowie die Reaktion von Grignardverbindungen mit elementarem Schwefel (H. WUYTS und G. COSYNS ³⁵) erwähnen. Beide Reaktionen laufen jedoch bereits bei Zimmertemperatur ab und die verwendeten Verbindungen sind sehr reaktionsfähige, leicht zersetzliche Produkte.

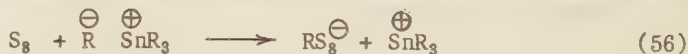
Der Abbau des Schwefels durch Grignardverbindungen wird von N. KHARASCH u. A. J. PARKER ³⁶ als ein ionogener Verdrängungsmechanismus gedeutet, wobei folgende Umsetzung angenommen wird:



oder



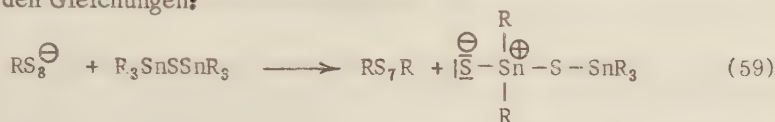
Überträgt man diesen Reaktionsmechanismus auf den Abbau des Schwefels durch Alkyl- oder Arylverbindungen, so würde auch hier der erste Schritt der Angriff eines Carbanions auf die bei diesen Bedingungen vorliegende Schwefelkette sein.



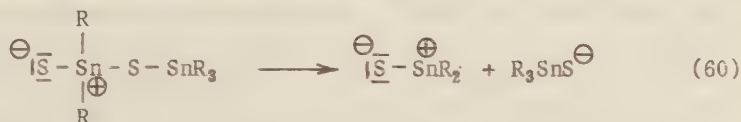
In der zweiten Reaktionsstufe kommt es also zur Bildung von Alkylsulfanen, die auch tatsächlich beobachtet werden konnten, wenn ein grosser Überschuss von Schwefel verwendet wurde wie in Versuch 45 und 57. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen Schwefels werden die gebildeten Alkylsulfane jedoch von dem sehr

stark nucleophilen Carbanion weiter abgebaut.

Auch das gebildete $R_3SnSSnR_3$ wird nach dem gleichen Schema weiter abgebaut etwa nach den Gleichungen:



wobei ein Zerfall der entstandenen Verbindung möglich ist nach der Gleichung:



Das entstandene Dialkylzinn-sulfid bildet dann die ringförmige trimere Verbindung. Verbindungen wie $\begin{array}{c} \ominus \overline{S} - \overset{\oplus}{Sn}R_2 \\ | \\ R \end{array}$ scheinen tatsächlich als Zwischenstufen aufzutreten. So kann man z.B. die von E. WIBERG u. CH. DATHE ⁷ beschriebene Umwandlung der analogen Siliciumverbindungen von der dimeren in die trimere Form nach der Gleichung:



nur erklären, wenn man auch die kurzzeitige Bildung der monomeren Verbindung annimmt.

Bei den Siliciumverbindungen vom Typ $R_3SiSSiR_3$ wurde eine Abspaltung der Alkylgruppen durch Schwefel bei analogen Reaktionsbedingungen bisher nicht beobachtet.

Ob auch die Alkylgermanium- oder Alkylbleiverbindungen eine den Zinnverbindungen analoge Alkylabspaltung erfahren, ist bisher nicht bekannt. Weiterem Untersuchen wird es vorbehalten sein, diese interessanten Fragen zu klären.

VI. Umsetzung von Titantrichlorid mit Sulfanen

1. Allgemeines

Bereits O. VON DER PFORDTEN ³⁷ berichtete über schwarze Körper, die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Titantrichlorid entstehen. Bei Raumtemperatur sollte Titantrichlorid und Schwefel entstehen, während sich in der Wärme ein Sulfochlorid $TiSCl$ bilden sollte.

A. STÄHLER und F. BACHRAN ³⁸ konnten diese Angaben nicht bestätigen. Sie erhielten in der Kälte langsam und in der Wärme schneller eine braunschwarze Substanz. Aus den Ergebnissen einer qualitativen Untersuchung schlossen sie auf eine Verbindung der Zusammensetzung $TiSCl_2$. Quantitative Analysen wurden wegen der grossen Zersetzlichkeit der Substanz nicht ausgeführt.

A. W. RALSTON und J. A. WILKINSON ³⁹ stellten eine heftige Reaktion zwischen flüssigem Schwefelwasserstoff und Titantrichlorid bei Raumtemperatur fest. Sie erhielten einen braunen Körper, aus dem sich später ein schwarzer und ein gelber Körper bildete. Der schwarze Körper sollte aus Titantrichlorid, der gelbe aus Schwefel bestehen.

O. RUFF und F. NEUMANN ⁴⁰ setzten Titantrichlorid mit Schwefel im Einschlussrohr bei $300^{\circ}C$ um. Sie erhielten trotz gleicher Versuchsbedingungen Titansulfochloride wechselnder Zusammensetzung.

2. Umsetzung von Titantrichlorid mit Schwefelwasserstoff

In eine Lösung von Titantrichlorid in Petroläther wurde bei Raumtemperatur trockener Schwefelwasserstoff eingeleitet (Versuch 63). Die Lösung färbte sich gelblich. Am Einleitungsrohr war ein brauner Ring zu erkennen. Bei der Abkühlung auf $0^{\circ}C$ bildete sich ein zitronengelber Niederschlag, der bei der Destillation mit überging. Es handelt sich um die schon lange bekannten Addukte des Schwefelwasserstoffs mit Titantrichlorid (W. BILTZ und E. KEUNECKE ⁴¹). Als Rückstand blieb bei der Destillation eine geringe Menge eines braunen Produktes. Es enthielt Titan, Schwefel und Chlor.

Bei der nächsten Umsetzung wurde Titantrichlorid in siedendem Benzol mit Schwefelwasserstoff behandelt (Versuch 64). Die Lösung färbte sich sofort dunkel, und es entstand ein brauner Niederschlag. Ausserdem entwickelte sich Chlorwasserstoff. Nach dem Abdestillieren aller flüchtigen Produkte hinterblieb eine kristalline, schwarzglänzende Substanz. Bei der qualitativen Untersuchung wurde Titan, Chlor und Schwefel festgestellt. Die schwarze Substanz war in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Mit Wasser wurde Schwefelwasserstoff entwickelt (Versuch 65).

Die Substanz wurde zur Feststellung der Oxydationsstufe mit Reduktions- und Oxydationsmitteln behandelt (Versuch 66). Mit Reduktionsmitteln gelangt man zur dreiwertigen Stufe des Titans. Somit liegt die Substanz in der vierwertigen Oxydationsstufe vor.

Zur quantitativen Titanbestimmung wurde die Substanz mit Wasser zersetzt und zum Titandioxyd verglüht (Versuch 67).

Zur Bestimmung des sulfidischen Schwefels wurde die Substanz mit überschüssiger 0,1n Jodlösung umgesetzt. Durch Zurücktitrieren mit 0,1n Thiosulfatlösung wurde der Jodverbrauch bestimmt (Versuch 68).

Zur Chloridbestimmung wurde erst mit Cadmiumsulfatlösung versetzt, um den entstehenden Schwefelwasserstoff als Cadmiumsulfid abzufangen (Versuch 69). Nach dem Abfiltrieren wurde nach MOHR titriert. Da der Umschlagspunkt oft schlecht zu erkennen war, wurde nach Zerstörung des Sulfids mit Salpetersäure nach VOLHARD titriert. Das Ergebnis der Analysen ist in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle 4

Bestandteile	Prozentgehalt	Verhältnis
Titan	31,6	1
Schwefel	21,5	1,03
Chlor	47,1	2,01

Aus dem Verhältnis 1 : 1,03 : 2,01 der drei Bestandteile ergibt sich die Formel TiSCl_2 .

Titantetrachlorid reagiert also mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:



Dabei ist das erhaltene Titansulfochlorid TiSCl_2 nicht monomer, sondern ist eine hochpolymere kristalline Substanz.

R. W. RALSTON und U. A. WILKINSON³⁹ hatten von einer heftigen Reaktion zwischen Titantetrachlorid und flüssigem Schwefelwasserstoff bei Raumtemperatur berichtet und dabei verschiedene schwarze und gelbe Substanzen erhalten. Diese Ergebnisse konnten nicht bestätigt werden (Versuch 70). Titantetrachlorid und Schwefelwasserstoff reagierten im Einschlussrohr bei Zimmertemperatur nicht unter Bildung des Titansulfochlorides, vielmehr bildete sich wieder das gelbe Addukt. Auch nach mehreren Monaten war noch keine Dunkelfärbung des Rohr-

inhaltes zu erkennen. Offenbar muss der gebildete Chlorwasserstoff aus dem Gleichgewicht entfernt werden, um eine Umsetzung zu erzielen. Die Bestätigung dafür wurde in Versuch 71 erbracht. Tropft man eine Lösung von Triäthylamin in Petroläther in eine Lösung des Titanetrachlorid-Schwefelwasserstoff-Adduktes, so entsteht sofort ein dunkelbrauner Niederschlag nach der Gleichung:

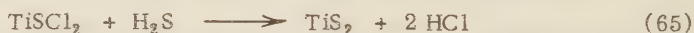


Eine quantitative Bestimmung des entstandenen Sulfochlorides konnte nicht ausgeführt werden, da es sich wegen seiner Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht von dem gleichzeitig entstandenen Triäthylammoniumhydrochlorid trennen lässt. Die qualitative Prüfung des Gemisches ergab jedoch den Gehalt an Titan, Schwefel, Chlor und Amin. Am Mikroskop konnten deutlich die charakteristischen schwarzglänzenden Blättchen erkannt werden. Bei der Hydrolyse entsteht Schwefelwasserstoff und Chlorwasserstoff nach der Gleichung:



Bei der Umsetzung von überschüssigem Titanetrachlorid mit Schwefelwasserstoff im Einschlussrohr bei 150°C wurden etwas abweichende Analysenwerte gefunden (Versuch 72). Das Verhältnis von Ti : S : Cl betrug 1 : 1,27 : 1,44.

Daraus kann man ersehen, dass bei schärferen Bedingungen bereits ein Teil des Sulfochlorids zum Titandisulfid weiterreagiert nach der Gleichung



Bei höheren Temperaturen bildet sich ausschliesslich Titandisulfid nach der Gleichung:



Bei einem weiteren Versuch wurde Schwefelwasserstoff im Überschuss verwendet. Dabei wurde das Einschlussrohr lediglich auf 90°C erwärmt. Es wurde ein Verhältnis von Titan zu Schwefel zu Chlor wie 1 : 1,04 : 1,92 gefunden (Versuch 73).

In der nachfolgenden Tabelle sind die erhaltenen und die berechneten Werte für Titansulfochlorid einander gegenübergestellt.

Tabelle 5

Substanz	Titan in %	Schwefel in %	Chlor in %
TiSCl ₂ errechnet	31,75	21,25	47,00
Versuch 67	31,6	21,5	47,1
Versuch 72	34,2	29	36,4
Versuch 73	32,5	22,6	46,2

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, bilden sich die reinsten Produkte bei möglichst milden Reaktionsbedingungen. Allerdings sind dann bei langen Reaktionszeiten die Ausbeuten sehr gering, so dass für die Analysen immer nur wenig Substanz zur Verfügung stand.

Die erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den Versuchen von P.EHRLICH und W.SIEBERT ⁴², die etwa zur gleichen Zeit und unabhängig voneinander ausgeführt worden sind. Beim Erhitzen von Titansulfochlorid auf 540°C erhielten die genannten Autoren eine Zersetzung nach der Gleichung:



Wird der bei der Reaktion entstehende Chlorwasserstoff mit einer Base abgefangen, wie in Versuch 52, so verläuft die Reaktion schon bei 0°C mit guten Ausbeuten.

In Versuch 74 wurde Titantetrachlorid bei 0°C mit Ammoniumhydrogensulfid umgesetzt.

Dabei wird neben Titansulfochlorid und Ammoniumchlorid auch noch das Titantetrachlorid - Schwefelwasserstoff - Addukt gebildet. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:



Auch hier war die Trennung der Reaktionsprodukte nicht möglich.

Sowohl das Pyridin-Titantetrachlorid-Addukt mit Schwefelwasserstoff (Versuch 75), als auch das Schwefelwasserstoff-Titantetrachlorid-Addukt mit Pyridin (Versuch 76) reagieren unter Bildung des Titansulfochlorides nach der Gleichung:



Bei diesen Umsetzungen wurde versucht, das entstandene Gemisch von Titansulfochlorid und Pyridiniumchlorid durch Extraktion mit Äther zu trennen, was jedoch nur sehr unvollkommen gelang.

Monomere Zwischenstufen etwa von den Formeln Cl_3TiSH oder $\text{Cl}_3\text{TiSTiCl}_3$ wurden bei den Umsetzungen nicht beobachtet.

3. Umsetzung von $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit H_2S

Von F. FICHTER und F. REICHART⁴³ war von einer Verbindung $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ berichtet worden. Sie entsteht, wenn man Titan-tetrachlorid zu einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid tropft. Die in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Verbindung wurde in Äther aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Auch beim Zufügen von Triäthylamin konnte keine Reaktion, also etwa die Abscheidung eines Niederschlages von Triäthylaminhydrochlorid, beobachtet werden. Mit Wasser reagiert jedoch $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ unter Hydrolyse (Versuch 77).

4. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Tetrasulfan

In mehreren Vorversuchen wurde festgestellt, dass Titan-tetrachlorid bei Raumtemperatur mit Sulfanrohölen unter Bildung einer dunkelbraunen Masse reagiert. In Versuch 78 wurde ein Sulfan der Kettenlänge 4 in Benzol gelöst und so lange Titan-tetrachlorid zugetropft, bis kein Niederschlag mehr entstand. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte wurde eine braune Substanz erhalten, die zum grossen Teil in Schwefelkohlenstoff löslich war. Die Substanz enthielt Titan, Schwefel und Chlor. Durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff konnte eine rotbraune Substanz erhalten werden, die 64,6% Schwefel enthielt. Der heterogene Sulfitabbau ergab eine Kettenlänge von 4,4. Es wurde also hier nur der gebundene Schwefel erfasst. Die Substanz enthält sicherlich noch elementaren Schwefel, der sich aber nicht abtrennen lässt. Bei der Unreinheit der Substanz lässt sich keine Aussage über die stöchiometrische Zusammensetzung machen.

5. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Disulfan

In Versuch 79 wurde reines Disulfan im Hochvakuum auf überschüssiges Titan-tetrachlorid aufkondensiert. Beim langsamen Auftauen kommt es zunächst zur Bildung eines leuchtend roten Körpers, der sich beim weiteren Erwärmen bräunlich färbt. Aus dem entstandenen rotbraunen Produkt konnte eine dunkelrote Substanz isoliert werden, die beim homogenen Sulfitabbau eine Kettenlänge von 3 ergab. Bei beiden Versuchen erhält man bei der Addition der Gewichtsprocente nicht 100 sondern 82,5% und 86,5%. Wahrscheinlich hatte sich ein Teil der Substanzen in beiden Versuchen schon zersetzt, etwa zu Titandioxyd.

Ähnliche Produkte, wie sie in diesen Versuchen beschrieben sind, erhielten O. RUFF und F. NAUMANN bei der Umsetzung von Titan-trichlorid mit Schwefel bei 300°C. Sie bekamen bei gleichen Versuchsbedingungen Produkte der Zusammensetzung $\text{Ti}_5\text{S}_{12}\text{Cl}_4$ oder $\text{Ti}_4\text{S}_{12}\text{Cl}_2$.

C. Beschreibung der Versuche

I. Umsetzung von Alkylchlorsilanen mit Sulfanen

1. Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Sulfanen

Versuch 1

Zweck: Darstellung eines Sulfangemisches aus H_2S und Cl_2 .

Durchführung: In einem Kipp'schen Apparat wurde Schwefelwasserstoff entwickelt, der nach Waschen mit einer Natriumsulfidlösung und Trocknen mit CaCl_2 und P_4O_{10} in einer Falle bei -78° kondensiert wurde. In 60 ml flüssigen Schwefelwasserstoff wurde dann eine Mischung von Chlor und Stickstoff im Verhältnis 1 : 1 eingeleitet, wobei das Einleitungsrohr nur wenig in den flüssigen Schwefelwasserstoff eintauchen darf. Nach 5 Stunden wurde der überschüssige Schwefelwasserstoff abdestilliert. Es bleiben ca. 10 ml eines gelblichen Öles zurück. Der Sulfitabbau des Sulfans ergab die durchschnittliche Zusammensetzung H_2S_4 .

Ergebnis: Durch Umsetzung von Chlor mit Schwefelwasserstoff wurde ein wasserfreies Sulfan der durchschnittlichen Kettenlänge H_2S_4 erhalten.

Versuch 2

Zweck: Darstellung eines Sulfangemisches aus Natriumpolysulfid und Salzsäure.

Durchführung: 1200 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ wurden mit 0,5 Ltr. Wasser und 300 g Schwefelblumen unter Rühren 3 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit Wasser auf 2,5 Ltr. aufgefüllt und von Verunreinigungen abgesaugt. Diese Polysulfidlösung wurde in eine Mischung von 1 Ltr. konzentrierter Salzsäure mit 1 Ltr. Wasser bei -15 bis -20° getropft, wobei kräftig gerührt wurde; gekühlt wurde mit Methanol und Trockeneis. Das erhaltene Öl wurde mit einem Scheidetrichter abgetrennt und mit P_4O_{10} getrocknet. Die Ausbeute betrug ca. 300 ml eines hellgelben, leicht zersetzlichen Öls. Die Analyse ergab eine durchschnittliche Zusammensetzung von H_2S_5 .

Ergebnis: Durch Eintropfen einer Natriumpolysulfidlösung in Salzsäure wurde eine Sulfanmischung H_2S_5 erhalten.

Versuch 3/4

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Sulfanen im Bombenrohr.

Durchführung: 10,4 g eines Sulfangemisches der Zusammensetzung H_2S_4 wurden mit 30 ml Trimethylchlorsilan in ein Bombenrohr eingefüllt und nach Einfrieren mit flüssiger Luft im Vakuum abgeschmolzen. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur war das Sulfan noch unverändert. Das Bombenrohr wurde dann in einem Stahlmantel im elektrischen Ofen auf 250° erhitzt. Nach Abkühlung und Einfrieren mit flüssiger Luft wurde das Bombenrohr geöffnet und die flüchtigen Produkte abdestilliert. Sie bestanden aus Schwefelwasserstoff und unverändertem Trimethylchlorsilan. Der Rückstand wurde als elementarer Schwefel durch Schmelzpunkt und Löslichkeit identifiziert. Die gleiche Umsetzung wurde mit 7,7 g H_2S_5 und 11,3 g Trimethylchlorsilan wiederholt. Als Katalysator wurde etwa eine Spatelspitze wasserfreies Aluminiumchlorid zugesetzt.

Ergebnis: Die Umsetzung von Sulfanen H_2S_4 und H_2S_5 mit Trimethylchlorsilan bei 250°C im Bombenrohr führt lediglich zu einer Zersetzung der Sulfane in Schwefelwasserstoff und Schwefel. Trimethylchlorsilan bleibt unverändert.

2. Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natriumtrisulfid

Versuch 5

Zweck: Darstellung von Natriumtrisulfid.

Durchführung: In einem 2 Ltr.-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Rührer wurden unter Durchleiten von Lampenstickstoff 8 g Schwefel in 750 ml Toluol zum Sieden erhitzt. Dann wurden 2,5 g blanke Natriumwürfel eingeworfen. Die Reaktionsmischung wurde so lange erhitzt, bis kein metallisches Natrium mehr zu erkennen war. Nach Beendigung der Umsetzung wurde rasch unter Stickstoff abgesaugt und mit heissem Toluol nachgewaschen. Das Natriumtrisulfid wurde dann mehrere Stunden im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Natrium mit Schwefel wurde Natriumtrisulfid erhalten.

Versuch 6

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natriumtrisulfid im Einschlussrohr.

Durchführung: 6,6 g Natriumtrisulfid wurden unter Lampenstickstoff fein zerrieben und mit 8 g Trimethylchlorsilan in ein Einschlussrohr gegeben. Dann wurde zugeschmolzen und in einem Stahlmantel 3 Stunden auf 150°C erhitzt, wobei keine Umsetzung festgestellt werden konnte. Nach weiterem einstündigen Er-

hitzen auf 250°C wurde die Abscheidung von elementarem Schwefel beobachtet. Das Einschlussrohr wurde geöffnet und der flüssige Inhalt von den festen Produkten mit einer Fritte abgesaugt. Von der Flüssigkeit wurden zwei Proben für den Sulfitabbau entnommen. Für die Länge der Schwefelkette wurden die Werte $x = 1,3$ und $x = 1,2$ erhalten.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Natriumtrisulfid entsteht kein Hexamethyldisilylpolsulfid.

Versuch 7

Zweck: Umsetzung von Natriumtrisulfid mit Trimethylchlorsilan in Benzol.

Durchführung: 5 g Natriumtrisulfid wurden mit 10 g Trimethylchlorsilan und 30 ml Benzol 10 Stunden am Rückfluss in Stickstoffatmosphäre gekocht. Äusserlich war keine Veränderung zu erkennen. Mit einer Umkehrfritte wurde die Festsubstanz von der Flüssigkeit getrennt. Ein Tropfen der Flüssigkeit ergab mit einer wässrigen Cadmiumcarbonataufschlämmung Gelbfärbung durch die Bildung von Cadmiumsulfid. Es wurden zwei Proben zu je 5 ml entnommen und damit der Sulfitabbau durchgeführt.

Jodverbrauch für Thiosulfat	Jodverbrauch für Sulfid	Kettenlänge
1,15 ml	2,26 ml	2,04
1,25 ml	2,21 ml	2,15

Aus dem Rest der Lösung liess sich keine Siliciumschwefelverbindung isolieren, da bei einem Umsatz von ca. 2-3% die Konzentration zu gering war. Bei einem Vorversuch mit geringeren Mengen waren Kettenlängen von 2,3 und 2,2 erhalten worden.

Ergebnis: Trimethylchlorsilan setzt sich nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz mit Natriumtrisulfid zu einer Siliciumschwefelverbindung mit durchschnittlich 2 Schwefelatomen um.

3. Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit H_2S_4 und Dimethyl-(diäthylamino)-silan

Versuch 8

Zweck: Umsetzung von H_2S_4 mit Dimethyldichlorsilan und Dimethyl-(diäthylamino)-silan zu $-\text{Si}-\text{S}_x-\text{Si}-$ Ketten.

Durchführung: In einem 2 Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflusskühler mit aufgesetztem Trockenrohr wurden 30 ml H_2S_4 und 48 ml Dimethyldichlorsilan in 400 ml Benzol gelöst. Bei ca. 0° wurden unter Rühren langsam 69 ml Dimethyl-(diäthylamino)-silan in 200 ml Benzol zugetropft. Es wurde die Abscheidung eines gelblichen Niederschlages beobachtet, der mit einer Umkehrfritte vom Lösungsmittel befreit wurde. Der Niederschlag bestand aus Diäthylammoniumchlorid und Schwefel. Nach Auswaschen des Salzes mit Wasser und Trocknen wurden 21,6 g Schwefel erhalten. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum hinterblieb ein bräunliches Öl. Beim Destillieren schieden sich bei 70° weisse rechteckige Kristalle ab, deren Schmelzpunkt zu 105° bestimmt wurde. Beim Stehen über Nacht wandelten sich die Kristalle in ein Öl um. Bei 80° ging die Hauptmenge des flüssigen Destillats über.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von H_2S_4 mit Dimethyldichlorsilan und Dimethyl-(diäthylamino)-silan entstehen keine $-\text{Si}-\text{S}_x-\text{Si}-$ Ketten. Vielmehr kommt es zur Bildung von festem dimerem und flüssigem trimerem Dimethylsiliciumsulfid.

II. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid

1. Darstellung von Trimethylsilanthiol

Versuch 9

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Anilin zu Trimethylanilinosilan.

Durchführung: In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden 111 ml Trimethylchlorsilan in 100 ml Äther gelöst und 49,7 ml Anilin langsam unter Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Eis gekühlt und das entstandene Anilinhydrochlorid abgesaugt. Nach Abdestillieren des Äthers bei Normaldruck wurde im Wasserstrahlvakuum destilliert, die bei $78-95^\circ\text{C}$ übergehende Hauptfraktion wurde erneut destilliert. Siedepunkt der Hauptfraktion $94^\circ/15$ Torr.

Ausbeute 36 ml, das sind 80% d.Th.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Anilin wurde Trimethylanilinosilan gewonnen.

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von Trimethylanilinosilan mit Schwefelwasserstoff.

Durchführung: Die in Abbildung 1 dargestellte Apparatur wurde mit Lampenstickstoff gespült und der Kolben A mit 50 ml Trimethylanilinosilan gefüllt. Nach Erwärmen des Kolbens A auf 100°C wurde aus einer Falle reiner Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Auffanggefäß B wurde mit Trichloräthylen/Trockeneis in einem Dewar auf -55°C gekühlt. Um die Apparatur gegen den Luftsauerstoff abzuschliessen, wurde am Ende der Apparatur ein Quecksilberventil angebracht. Das gebildete Thiol sammelte sich langsam in B. So wurden z.B. nach 6stündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff 10 ml rohes Trimethylsilanthiol dargestellt, welches durch Destillation gereinigt wurde.

Ergebnis: Aus Trimethylanilinosilan und Schwefelwasserstoff wurde Trimethylsilanthiol erhalten.

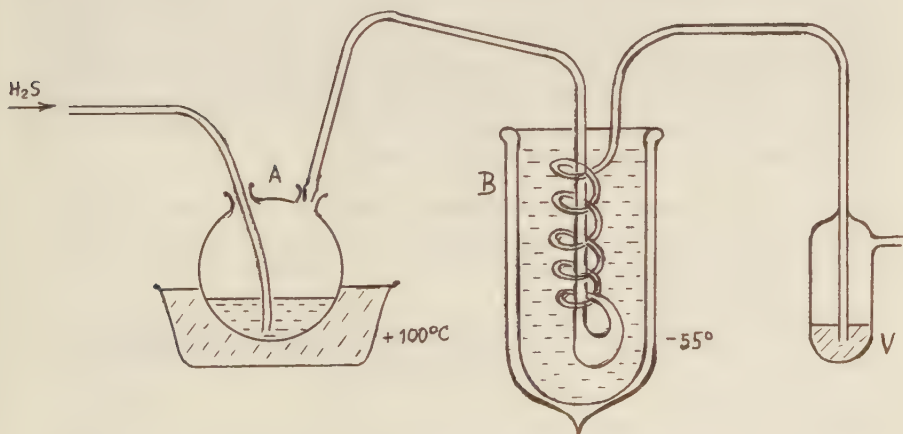


Abb. 1

Versuch 11

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Ammoniumhydrogensulfid.

Durchführung: In einer Falle wurden 2 ml Ammoniak und soviel überschüssiger Schwefelwasserstoff (ca. 25 ml) kondensiert, bis sich das gebildete Ammoniumhydrogensulfid fast völlig gelöst hatte. Dann wurden unter Rühren 10 ml Trimethylchlorsilan eingetropft und der überschüssige Schwefelwasserstoff bei

Normaldruck abdestilliert. Bei der Destillation im Ölpumpenvakuum konnten 5 ml einer farblosen Flüssigkeit erhalten werden, die nochmals in einer Mikroapparatur destilliert wurden. Dabei wurden ungefähr 3 ml Flüssigkeit erhalten, die noch mit Trimethylchlorsilan verunreinigt waren.

Ergebnis: Aus Trimethylchlorsilan und Ammoniumhydrogensulfid erhält man bei tiefen Temperaturen nur wenig unreines Trimethylsilanthiol.

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von Trimethyl-(diäthylamino)-silan mit Bortrifluorid und Schwefelwasserstoff.

Durchführung: 50 ml Trimethyl-(diäthylamino)-silan wurden in 200 ml Frigen gelöst und auf -78°C mit Trichloräthylen Trockeneis-Mischung abgekühlt. Dann wurde einige Stunden aus einer Bombe Bortrifluorid eingeleitet bis sich alles Aminosilan umgesetzt hatte. Anschliessend wurden 20 ml von vorher in einer Falle kondensiertem Schwefelwasserstoff in das Reaktionsgefäss einkondensiert. Nach einstündigem Rühren wurde langsam angewärmt, wobei der überschüssige Schwefelwasserstoff verdampfte. Der Rückstand wurde im Vakuum in eine Falle destilliert. Es entstanden 30 ml rohes Trimethylsilanthiol, welches vor weiteren Umsetzungen jeweils frisch destilliert wurde. Trimethylsilanthiol ist empfindlich gegen Sauerstoff und muss deshalb entweder bei Normaldruck unter Stickstoffatmosphäre oder im Hochvakuum destilliert werden. Die Aufbewahrung erfolgte in zugeschmolzenen Glasampullen.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Trimethyl-(diäthylamino)-silan mit Bortrifluorid und anschliessende Zersetzung der Verbindung mit Schwefelwasserstoff lässt sich Trimethylsilanthiol darstellen.

2. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid ohne Lösungsmittel

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid.

Durchführung: Frisch destilliertes Trimethylsilanthiol wurde in eine Falle in der Hochvakuumapparatur eindestilliert. Nach völligem Einfrieren wurde eine berechnete Menge Dischwefeldichlorid aufkondensiert und langsam aufgetaut. Es trat sofortige Reaktion ein unter Gelbfärbung der Reaktionsmischung. Nach Abziehen der flüchtigen Bestandteile hinterblieb elementarer Schwefel. Die flüchtigen Produkte bestanden aus Trimethylchlorsilan und Schwefelwasserstoff.

Ergebnis: Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid reagieren miteinander schon bei tiefen Temperaturen unter Bildung von Schwefel, Schwefelwasserstoff und Trimethylchlorsilan.

3. Sulfitabbau von Siliciumschwefelverbindungen

Versuch 14

Zweck: Sulfitabbau von Siliciumschwefelverbindungen.

Durchführung: Um die bei Umsetzungen erhaltenen Siliciumschwefelverbindungen auf einen eventuellen Gehalt an kettenförmigem Schwefel prüfen zu können, wurde der Sulfitabbau durchgeführt. So wurden einige ml der in Frage kommenden Lösung langsam in 30 ml Natriumsulfitlösung (4 g in 100 ml Wasser) gegeben. Nach Umschwenken und einigem Stehen wurde eine Spatelspitze Cadmiumcarbonat zugefügt und der entstandene Niederschlag von Cadmiumsulfid nach 30 Minuten abfiltriert und gut ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 10 ml einer 35proz. Formalinlösung versetzt, mit 2 ml Eisessig angesäuert und das gebildete Thiosulfat unter Stärkezusatz mit 0,1n Jodlösung titriert. Der Niederschlag von Cadmiumsulfid und überschüssigem CaCO_3 wird mit überschüssiger 0,1n Jodlösung versetzt und in einem geschlossenen Kolben 30 Minuten stehen gelassen. Nach Ansäuern mit 2 ml Eisessig und Zusatz von Stärkelösung wird mit 0,1n Thiosulfatlösung das überschüssige Jod zurücktitriert. Aus der Formel

$$x = 2 \frac{\text{ml } J_{\text{Thiosulfat}}}{\text{ml } J_{\text{Cadmiumsulfid}}} + 1$$

erhält man die Kettenlänge x der gebildeten Schwefelkette.

Ergebnis: Durch Sulfitabbau lässt sich die Kettenlänge einer Schwefelkette auch in Siliciumverbindungen bestimmen.

Versuch 15

Zweck: Sulfitabbau einer Dischwefeldichloridlösung.

Durchführung: 5 ml sorgfältig destilliertes Dischwefeldichlorid wurden in einem 500ml-Messkolben pipettiert und der Kolben mit Tetrachlorkohlenstoff aufgefüllt. Das entspricht einem Gehalt von 16,8 mg S_2Cl_2 pro ml Lösung. In 30 ml Natriumsulfitlösung (4 g in 100 ml Wasser) wurden 5 ml der Lösung unter Schütteln und Umschwenken zugetropft. Nach 5 Minuten wurden 10 ml einer 35proz. wässrigen Formalinlösung und 2 ml Eisessig zugegeben, um das überschüssige Sulfit zu binden. Das entstandene Thiosulfat wurde mit 0,1n Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung titriert. Der Durchschnittswert aus mehreren Bestim-

mungen betrug 6,24 ml 0,1n Jodlösung, das entspricht einem Gehalt von 84,24 mg S_2Cl_2 pro 6 ml Lösung oder 16,805 mg pro ml Lösung.

Ergebnis: Durch den Sulfitabbau einer Dischwefeldichloridlösung lässt sich der Gehalt an S_2Cl_2 quantitativ bestimmen.

Versuch 16

Zweck: Gehaltsbestimmung einer Dischwefeldichloridlösung durch Umsetzung mit Kaliumjodid und Titration des ausgeschiedenen Jods mit 0,1n Thiosulfatlösung.

Durchführung: In 10 ml Schwefelkohlenstoff, 2 ml Wasser und zwei Spatelspitzen Kaliumjodid wurde 1 ml einer Dischwefeldichloridlösung eingetropft. Nach 10 Minuten Rühren wurde das ausgeschiedene Jod mit 0,1n Natriumthiosulfatlösung titriert. Der Durchschnittsverbrauch aus 3 Bestimmungen betrug 2,46 ml 0,1n Thiosulfat, das entspricht einem Gehalt von 16,6 mg S_2Cl_2 pro ml Lösung. Eingesetzt waren 5 ml S_2Cl_2 auf 500 ml Lösung, das sind 16,8 mg/ml Lösung.

Ergebnis: Der Gehalt von S_2Cl_2 -Lösungen lässt sich durch Umsetzen mit Kaliumjodid und Titrieren des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfatlösung in einer für die Versuchsreihe ausreichenden Genauigkeit bestimmen.

4. Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid in Lösungsmitteln

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid im Verhältnis 2 : 1 in Frigen.

Durchführung: Frisch destilliertes Trimethylsilanthiol wurde in Frigen gelöst und der Gehalt durch Einpipettieren in 0,1n Jodlösung und Zurücktiteren des überschüssigen Jods mit 0,1n Thiosulfatlösung bestimmt. Für 1 ml Lösung wurden 16,7 ml 0,1n Jodlösung verbraucht; das heisst, die Lösung enthielt 0,835 mMol pro ml. Zu 2 ml dieser Lösung wurden bei -78° langsam 6,5 ml einer Lösung, die 0,1245 mMol Dischwefeldichlorid in 1 ml Frigen enthielt, zugegeben. Die Lösung blieb klar. Nach kurzem Umschütteln wurde von zwei Proben der Sulfitabbau vorgenommen.

Sulfitabbau	Jodverbrauch für Thiosulfat	Jodverbrauch für Sulfid	Kettenlänge x
1	2,78 ml	2,59 ml	3,15
2	2,68 ml	2,50 ml	3,14

Bei dem Versuch, das Lösungsmittel im Vakuum abzusaugen, trübte sich die Lösung unter Ausscheidung von Schwefel.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid wurde eine Substanz mit der Kettenlänge 3 erhalten, die sich bereits beim Versuch, das Lösungsmittel abzusaugen, zersetzte.

Versuch 18

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid im Verhältnis 2 : 1 in Methylenchlorid.

Durchführung: Wie in Versuch 17 wurden zu 1 ml einer 1,2molaren Lösung von Trimethylsilanthiol 5 ml einer 0,12molaren Dischwefeldichloridlösung getropft. Noch bevor der Sulfitabbau durchgeführt werden konnte, trübte sich die Lösung, und es schied sich Schwefel aus.

Sulfitabbau	Jodverbrauch für Thiosulfat	Jodverbrauch für Sulfid	Kettenlänge x
1	2,79 ml	1,03 ml	2,56
2	2,56 ml	3,12 ml	2,64

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid kam es zur Schwefelausscheidung. Der Sulfitabbau ergab den Wert 2,6 für die Kettenlänge.

Versuch 19 bis 21

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid im Verhältnis 2 : 1 in Methylenchlorid und Äther.

Durchführung: Wie in Versuch 17.

Versuch	Jodverbrauch für Thiosulfat	Jodverbrauch für Sulfid	Kettenlänge x
19	1,21 ml	2,58 ml	2,05
	1,16 ml	2,00 ml	2,01
20	1,89 ml	2,97 ml	2,27
	1,87 ml	2,52 ml	2,48
21	2,68 ml	4,16 ml	2,2
	1,62 ml	2,94 ml	2,1

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Trimethylsilanthiollösungen mit Dischwefelchloridlösungen erfolgt bald nach dem Zusammentropfen eine Ausscheidung von Schwefel. Der Sulfitabbau ergibt Werte für die Kettenlänge x , die etwas oberhalb zwei liegen.

Versuch 22

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilanthiol mit Dischwefeldichlorid und Pyridin in Petroläther.

Durchführung: Frisch destilliertes Trimethylsilanthiol wurde in Petroläther gelöst und der Gehalt der Lösung durch Einpipettieren in vorgelegte 0,1n Jodlösung und Zurücktitrieren mit 0,1n Thiosulfatlösung bestimmt. 1 ml Lösung verbrauchte 4,35 ml 0,1n Jodlösung. Eine frisch bereitete Lösung von Dischwefeldichlorid in Petroläther wurde zur Gehaltsbestimmung dem Sulfitabbau unterworfen. Pro ml Lösung wurden 1,29 ml Jodlösung für die Titration des entstandenen Thiosulfats verbraucht. 50 ml der Lösung von Trimethylsilanthiol wurden mit 1 ml Pyridin versetzt und auf -78°C abgekühlt. Dann wurden langsam unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit unter Stickstoff 50 ml Dischwefeldichloridlösung zugetropft. Es wurde die Bildung eines Niederschlages beobachtet. Nach einigem Stehen wurde eine Probe der Lösung (4 ml) dem Sulfitabbau unterworfen. Es wurden 0,28 ml 0,1n Jodlösung für gebildetes Thiosulfat und 4,90 ml 0,1n Jodlösung für die Titration des Cadmiumsulfids verbraucht. Das entspricht einer Kettenlänge von 1,11. Nach weiterem Zusatz von 50 ml S_2Cl_2 -Lösung wurde erneut ein Sulfitabbau vorgenommen. Beim Abbau von 8 ml Lösung wurden für das gebildete Thiosulfat 3,42 ml und für das Sulfid 4,88 ml 0,1n Jodlösung verbraucht. Das entspricht einer Kettenlänge von $x = 2,4$. Weitere Versuche ergaben ähnliche Ergebnisse.

Ergebnis: Trimethylsilanthiol und Dischwefeldichlorid reagieren bei Anwesenheit von Pyridin und bei Umsetzung im Verhältnis von 2 : 1 unter Abscheidung von Pyridiniumchlorid und Schwefel. Es bildet sich Hexamethyldisilylsulfid. Bei weiterem Zusatz von Dischwefeldichlorid (Verhältnis 1 : 1) wird beim Sulfitabbau das überschüssige S_2Cl_2 zu Thiosulfat abgebaut, und man erhält scheinbare Kettenlängen von ca. 2.

III. Umsetzung von Hexaalkyldisilylsulfiden mit Schwefel

1. Hexamethyldisilylsulfid und Schwefel

Versuch 23

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff und Pyridin.

Durchführung: In 49 g Trimethylchlorsilan und 36 g Pyridin wurden in 150 ml Benzol innerhalb von 6 Stunden unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad etwa 5 Liter Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach Absaugen des Niederschlages wurde fraktioniert destilliert. Trotz mehrfacher Destillation mit einer Kolonne konnten nur etwa 2,7 g eines unreinen Produktes erhalten werden.

Ergebnis: Aus Trimethylchlorsilan, Schwefelwasserstoff und Pyridin erhält man Hexamethyldisilylsulfid nur in sehr schlechter Ausbeute.

Versuch 24

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Ammoniumhydrogensulfid.

Durchführung: In einen 2 Ltr.-Dreihalskolben mit Rührer und zwei Einleitungsrohren, die sich nach unten verbreitern, um ein Verstopfen zu verhindern, wurde gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff in auf 0°C gekühlten Äther eingeleitet. Nach kurzer Zeit entstand ein weisser Kristallbrei, der sich im Verlaufe von einigen Stunden verdichtete. Aus der Gewichtszunahme des Kolbens wurde der Gehalt an gebildetem Ammoniumhydrogensulfid bestimmt (20 g). Dann wurden langsam unter Rühren 46 g Trimethylchlorsilan zugetropft. Nach Aufsetzen eines Rückflusskühlers wurde die Reaktionsmischung 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Dann wurde wiederum auf 0°C gekühlt und der Niederschlag abgesaugt und nach mehrmaligem Auswaschen getrocknet und gewogen. Es wurden 16 g Ammoniumchlorid erhalten. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand mit einer Kolonne destilliert. Es wurden 15 g Hexamethyldisilylsulfid Sdp. = 163°C erhalten, d.s. ca. 52% d.Th.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Ammoniumhydrogensulfid wurde Hexamethyldisilylsulfid erhalten.

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von Hexamethyldisilylsulfid mit 3 Äquivalenten Schwefel

Durchführung: 1,3 g Hexamethyldisilylsulfid und 0,7 g Schwefel wurden unter Luftausschluss in einem Einschlussrohr auf 210°C erhitzt. Es bildeten sich zwei flüssige Schichten. Ein kleiner Teil des Schwefels löste sich in der Hitze. Beim Abkühlen kristallisierte er wieder in langen Nadeln aus. Auch nach 10stündigem Erhitzen war bis auf eine Dunkelfärbung keine Veränderung zu erkennen. Die Bildung eines homogenen Öles war nicht zu beobachten.

Ergebnis: Zwischen Hexamethyldisilylsulfid und Schwefel konnte bei 210°C keine Reaktion beobachtet werden.

Versuch 26

Zweck: Umsetzung von Hexamethyldisilylsulfid mit 2 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: 11,9 g Hexamethyldisilylsulfid und 6,4 g Schwefel wurden in einem Einschlussrohr zunächst 6 Stunden auf 210°C erhitzt. Es bildeten sich wieder die zwei Phasen. Nach dem Abkühlen kristallisierte der gelöste Schwefel wieder aus.

Das Einschlussrohr wurde nun weitere 4 Stunden auf 350°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet und der abgeschiedene Niederschlag abgesaugt und gewogen. Es waren 4,6 g elementarer Schwefel. Die Flüssigkeit wurde destilliert, wobei bis auf einen geringen Vorlauf die Hauptmenge bei 162°C destillierte. Es war das unveränderte Ausgangsprodukt.

Ergebnis: Hexamethyldisilylsulfid und Schwefel reagieren auch bei mehrstündigem Erhitzen auf 350°C nicht miteinander.

2. Bis-Dimethylphenylsilylsulfid und Schwefel

Versuch 27

Zweck: Darstellung von Dimethylphenylchlorsilan.

Durchführung: In bekannter Weise wurde eine Grignard-Verbindung aus 42,4 ml Brombenzol und 9,6 g Magnesium hergestellt. Nach Absaugen mit einer Umkehrfritte wurde die ätherische Lösung langsam zu 113,1 ml Dimethyldichlorsilan getropft. Nach dem Zutropfen wurde noch 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Der Niederschlag wurde mit einer Umkehrfritte abgesaugt, der Äther abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert. Es wurden ca. 50 ml vom Siedepunkt 44°C/1 Torr erhalten; das sind 75% d.Th.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dimethyldichlorsilan mit Phenylmagnesiumbromid wurde Dimethylphenylchlorsilan erhalten.

Versuch 28

Zweck: Umsetzung von Dimethylphenylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff und Pyridin.

Durchführung: Zu 23,2 g trockenem Pyridin in 150 ml absolutem Äther wurden bei -78°C 20 ml flüssiger Schwefelwasserstoff kondensiert. Dazu wurden unter Rühren 50 ml Dimethylphenylchlorsilan getropft. Nach einigem Stehen wurde auf Zimmertemperatur erwärmt, wobei der überschüssige Schwefelwasserstoff entwich. Beim Abdestillieren des Äthers im Vakuum wurde eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoff beobachtet. Bei der Destillation im Ölpumpenvakuum

ging nach einem geringen Vorlauf die Hauptmenge, 19,5 g, das sind 25% d.Th., bei 125°C über. Es wurden weisse übelriechende Kristalle $F = 30^{\circ}$ erhalten. Bei einer Einwaage von 53,9 mg wurden 3,08 ml Jodlösung verbraucht, das entspricht einem Schwefelgehalt von 9,2%. Das Thiol enthält theoretisch 19%, das Sulfid 10,6% Schwefel.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Dimethylphenylchlorsilan mit Schwefelwasserstoff und Pyridin entsteht nicht Dimethylphenylsilanthiol, sondern Bis-Dimethylphenylsilylsulfid.

Versuch 29

Zweck: Umsetzung von Bis-Dimethylphenylsilylsulfid mit 2 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: 10 g Bis-Dimethylphenylsilylsulfid und 2,12 g Schwefel wurden in ein Bombenrohr gefüllt und dieses im Hochvakuum abgeschmolzen. Das Bombenrohr wurde dann in einem Stahlmantel 3 Stunden auf 200-240°C erhitzt. Es entstand eine gelbbraune Mischung, bestehend aus langen Kristallen und einer Flüssigkeit. Das Rohr wurde in Eiswasser abgeschreckt und geöffnet. Nach Lösen des Rohrinhaltes in Benzol wurden mehrere Proben dem Sulfitabbau unterworfen. Für die Kettenlänge x eines eventuell entstandenen Silylsulfans wurden folgende Werte erhalten: 1,28; 1,29; 1,40. Der Versuch wurde mit kleineren Mengen Ausgangssubstanz und überschüssigem Schwefel mehrmals wiederholt, wobei ähnliche Werte erhalten wurden. Die Werte lagen immer unter $x = 1,4$, auch bei überschüssigem Schwefel.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Bis-Dimethylphenylsilylsulfid mit Schwefel konnte keine Verbindung mit einer Schwefelkette im Molekül erhalten werden. Bei keiner Umsetzung wurde ein makroskopisch einheitliches Öl erhalten.

IV. Umsetzung von Alkylzinnverbindungen mit Schwefel

1. Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit Schwefel

Versuch 30

Zweck: Darstellung von Hexabutyldizinnsulfid.

Durchführung: 32,5 g (0,1 Mol) Tributylzinnchlorid, 24 g (0,1 Mol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 17 g (0,1 Mol) H_2O und 0,1 g-Atom Schwefel wurden 3 Stunden bei 90-95°C auf dem Wasserbad gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die obere Schicht dekantiert und dreimal mit je 200 ml H_2O gewaschen. Anschließend wurde die Substanz im Hochvakuum destilliert. Der Siedepunkt liegt bei etwa 154°C. Es wurden 26 g (d.s. 85% d.Th.) erhalten.

Ergebnis: Die Umsetzung von Tributylzinnschlorid mit Na_2S_2 liefert Hexabutyldizinnchlorid.

Versuch 31

Zweck: Molekulargewichtsbestimmung des nach Versuch 30 dargestellten Hexabutyldizinnsulfids.

Durchführung: Die Bestimmung wurde kryoskopisch in Benzol p.A. ($E = 5,07$) ausgeführt.

Benzol	Substanz	ΔT	MG	$\overline{\text{MG}}$	Theorie
20,0552 g	376,6 mg	0,154°	619	614	612,2
	412,8	0,171°	610		
	361,8	0,149°	615		
	251,5	0,103°	616		
	378,8	0,147°	650		

Ergebnis: Das gefundene Molekulargewicht von 614 stimmt mit dem errechneten im Rahmen der Fehlergrenze gut überein. Der Brechungsindex bei 20°C beträgt 1,5190.

Versuch 32

Zweck: Bestimmung des Zinngehaltes von Hexabutyldizinnsulfid.

Durchführung: Ein ca. 15 cm langes Quarzrohr in Form eines Reagenzglases mit einem Häkchen zum Aufhängen an der Waage wurde bis zur Gewichtskonstanz in der Gebläseflamme geglüht. Nach dem Abkühlen im Exsikkator wurde die Substanz eingewogen. Das Quarzröhrchen wurde dann durch das Loch einer vertikal befestigten Asbestplatte gesteckt, so dass es in eine fast horizontale Lage kam. Jetzt wurde tropfenweise so lange konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure zugefügt und erhitzt, bis die gesamte organische Substanz zerstört war. Nach Abrauchen der letzten Reste Schwefelsäure wurde das Quarzrohr 30 Minuten im Gebläse geglüht und nach Abkühlen zurückgewogen.

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
221,3 mg	108,8 mg	38,7 %
248,5 mg	122,4 mg	38,8 %

Ergebnis: Beim Hexabutyldizinnsulfid wurde ein Zinngehalt von 38,75% gefunden; errechnet 38,78%.

Versuch 33

Zweck: Schwefelanalyse des nach Versuch 30 dargestellten Hexabutyldizinn-sulfids.

Durchführung: Der Aufschluss, die Oxydation zum Sulfat, erfolgte in der Bombe nach B. WURTZSCHMITT²⁸. Die Bestimmung des Sulfats erfolgte gravimetrisch als BaSO_4 . Zinndioxyd stört nicht, wenn es während der Fällung in Lösung gehalten wird.

Einwaage Substanz	Auswaage BaSO_4	Schwefelgehalt
217,2 mg	81,5 mg	5,2 %
225,8 mg	81,8 mg	5,0 %

Ergebnis: Der Schwefelgehalt von Zinnsulfiden kann auch bei Gegenwart von löslichem Zinndioxyd mit genügender Genauigkeit durch Oxydation zum Sulfat bestimmt werden.

Gefunden wurden 5,1 % Schwefel, errechnet 5,24 %.

Versuch 34

Zweck: Bestimmung des mit Jod oxydierbaren sulfidischen Schwefels im Hexabutyldizinnsulfid.

Durchführung: In einen mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben wurden ca. 100 mg Substanz eingewogen und in 10 ml CCl_4 gelöst. Dann wurden 10 ml 0,1n Jodlösung dazugegeben, mit 2 ml Eisessig angesäuert und 5 Minuten geschüttelt. Anschliessend wurde mit 0,1n Thioisulfatlösung zurücktitriert. 1 ml verbrauchte Jodlösung entspricht 0,05 mg S^{--} .

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
125,0 mg	4,11 ml	5,26 %
123,3 mg	4,04 ml	5,25 %

Ergebnis: Durch Oxydation mit Jod lässt sich der sulfidische Schwefel im Hexabutyldizinnsulfid bestimmen.

Gefunden 5,25 % S; errechnet 5,238 %.

Versuch 35

Zweck: Bestimmung des Gesamtschwefels durch Sulfitabbau.

Durchführung: Zuerst wurde wie in Versuch 34 verfahren. Dann wurde im Scheidetrichter die organische Phase abgetrennt, zweimal mit etwas Wasser ausgewaschen und etwas eingeeengt, wobei kein Schwefel ausfallen darf. Der in Tetrachlorkohlenstoff gelöste Schwefel wurde dann mit 30 ml einer 4proz. Natriumsulfitlösung versetzt und Äthanol bis zur Homogenisierung zugegeben. Dabei fällt meist etwas überschüssiges Na_2SO_3 wieder aus. Nach einer Minute ist die Reaktion beendet. Es wurden 10 ml einer 35proz. Formalinlösung, 2 ml Eisessig, 500 ml H_2O und Stärkelösung hinzugefügt und rasch mit 0,1n Jodlösung titriert. 1 ml entspricht 0,1 mg-Atom Schwefel.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
125,0 mg	2,14 ml	5,48 ‰
123,3 mg	2,05 ml	5,31 ‰

Ergebnis: Die Kombination von Jodoxydation und Sulfitabbau erlaubt eine schnelle Bestimmung von sulfidisch und eventuell kettenförmig gebundenem Schwefel.

Das Verhältnis beider Bestimmungen ist 1,02. Es liegt also beim Hexabutyldizinnsulfid kein Kettenschwefel vor.

Versuch 36

Zweck: Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 1 Äquivalent Schwefel im Bombenrohr.

Durchführung: 17,3 g Hexabutyldizinnsulfid und 0,9 g Schwefel wurden in eine Ampulle aus dickwandigem Glas eingefüllt und unter Hochvakuum abgeschmolzen. Beim Erhitzen im Ölbad wurde bei 120°C der Schwefel flüssig und löste sich in beträchtlicher Menge. Nach dem Abkühlen schied sich der gelöste Schwefel wieder aus. Danach wurde 3 Stunden bis auf 200°C erhitzt und mehrmals umgeschüttelt. Der Schwefel löste sich restlos auf und schied sich auch beim Abkühlen nicht mehr aus. Beim weiteren Erhitzen bis auf 280°C trat ab 250° teilweise Zersetzung ein unter Ausscheidung von elementarem Zinn und Schwefel. Die Flüssigkeit färbte sich dunkelrot.

Ergebnis: Schwefel löst sich bis 120°C nicht in Hexabutyldizinnsulfid. Ab 150°C löst sich Schwefel bei mehrstündigem Erhitzen und scheidet sich auch beim Abkühlen nicht mehr aus, es hat eine Reaktion stattgefunden. Ab 250°C tritt Zersetzung ein.

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 2 Äquivalenten Schwefel,

Durchführung: 10 g Hexabutyldizinnsulfid und 1 g Schwefel wurden im Hochvakuum unter Rückfluss bei einer Ölbadtemperatur von 150°C erhitzt. Der Schwefel schmolz und löste sich langsam auf. Nach einer Stunde war alles gelöst. Beim Abkühlen schied sich aber wieder ein beträchtlicher Teil des Schwefels aus. Nach 6 Stunden Erhitzen kristallisierte der Schwefel auch beim Abkühlen nicht mehr aus. Die Destillation im Hochvakuum ergab einen gelben Vorlauf bei 80°C. Es blieb nur eine ganz geringe Menge eines nicht flüchtigen Rückstandes. Die Hauptfraktion wurde weiter untersucht. Es war eine gelbe, in absolutem Alkohol klar lösliche Flüssigkeit, die sich beim Zufügen von einigen Tropfen Wasser wieder ausschied. Beim Kochen mit verdünnter Natronlauge löste sich das Reaktionsprodukt klar auf zu einer schwachgelben Lösung, während reines Hexabutyldizinnsulfid unlöslich bleibt. Anschliessend wurde die Hauptfraktion nochmals im Hochvakuum destilliert.

Fraktion 1	Sdp. 60-110°	2 ml rotgelbe Flüssigkeit
Fraktion 2	175-195°	3 ml gelbe "
Fraktion 3	195-210°	4 ml gelbe "

Ergebnis: Hexabutyldizinnsulfid hat mit 2 Äquivalenten Schwefel reagiert, denn das Reaktionsprodukt zeigte andere Eigenschaften als eine Lösung von Schwefel in der Ausgangssubstanz.

Versuch 38

Zweck: Untersuchung und Analyse der Fraktion 2 aus Versuch 37.

Durchführung:

a. Die Bestimmung des Molekulargewichtes wurde lt. Versuch 31 durchgeführt.

Benzol	Substanz	ΔT	MG	MG
16,6340 g	296,4 mg	0,131°	697	695
13,3610 g	326,2 mg	0,184°	694	

b. Die Schwefelbestimmung nach Aufschluss in der WURTZSCHMIDT-Bombe erfolgte wie in Versuch 33.

Einwaage Substanz	Auswaage BaSO ₄	Schwefelgehalt
206,9 mg	111,2 mg	7,4 %

c. Jodoxydation zur Bestimmung des sulfidischen Schwefels wie in Versuch 34

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
119,2 mg	5,04 ml	6,76 %
125,1 mg	5,17 ml	6,61 %

d. Bestimmung des Gesamtschwefels durch Sulfitabbau wie in Versuch 35

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
119,2 mg	2,89 ml	7,7 %
125,1 mg	2,62 ml	6,7 %

d. Bestimmung des Gesamtschwefels durch Sulfitabbau wie in Versuch 35

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
119,2 mg	2,89 ml	7,7 %
125,1 mg	2,62 ml	6,7 %

e. Bestimmung des Zinngehaltes

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
178,4 mg	88,1 mg	38,9 %
229,9 mg	114,6 mg	39,2 %

f. Brechungsindex $n = 1,5284$ bei 27°C

Ergebnis: Das gelbe Öl aus Fraktion 2 enthält keinen Kettenschwefel. Schwefel und Zinngehalt sowie das Molekulargewicht sind höher als die entsprechenden Werte der Ausgangssubstanz.

Versuch 39

Zweck: Untersuchung und Analyse der Fraktion 3 aus Versuch 37.

Durchführung:

a. Bestimmung des Molekulargewichtes

Benzol	Substanz	ΔT	MG	$\overline{\text{MG}}$
13,3610 g	250,9 mg	0,129 ^o	746	750
13,3610 g	369,6 mg	0,1945 ^o	729	
20,0107 g	326,0 mg	0,109 ^o	757	
20,0107 g	378,2 mg	0,1255 ^o	762	

b. Schwefelbestimmung nach WURTZSCHMITT

Einwaage Substanz	Auswaage BaSO ₄	Schwefelgehalt
150,3 mg	104,2 mg	9,5 ‰
196,9 mg	131,8 mg	9,2 ‰

c. Jodoxydation zur Bestimmung des sulfidischen Schwefels

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
94,6 mg	5,61 ml	9,5 ‰
104,8 mg	6,06 ml	9,3 ‰

d. Bestimmung des Gesamtschwefels durch Sulfitabbau

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
94,6 mg	2,56 ml	8,65 ‰ ^{†)}
104,8 mg	2,75 ml	9,1 ‰

^{†)} Beim Einengen ging etwas Schwefel verloren.

e. Bestimmung des Zinngehaltes

Einwaage Substanz	Auswaage SnO ₂	Zinngehalt
85,2 mg	43,4 mg	40,2 ‰
273,2 mg	141,9 mg	40,9 ‰

Ergebnis: Die 3. Fraktion enthält keinen Kettenschwefel. Alle Werte liegen wesentlich höher als bei der Ausgangssubstanz.

Versuch 40

Zweck: Umsetzung von Hexabutyldizinn sulfid mit 4 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: 25 g Hexabutyldizinn sulfid und 5,24 g Schwefel wurden bei 170-180°C unter Rückfluss 1 Stunde erhitzt. Dann wurde mit flüssiger Luft gekühlt. Von dem vorher völlig aufgelösten Schwefel schied sich ein Teil wieder aus. Nach weiterem einstündigen Erhitzen auf 180-200°C blieb die Flüssigkeit auch beim Abkühlen mit flüssiger Luft klar. Anschliessend wurde das entstandene dunkelrote flüssige Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert.

Fraktion 1	Sdp. 75-100°	trübe gelbe Flüssigkeit
Fraktion 2	162-225°	hellgelbe Flüssigkeit

Ergebnis: Hexabutyldizinn sulfid und 4 Äquivalente Schwefel haben sich vollständig unter Bildung eines gelben Öles umgesetzt. Die entstandene Substanz hat einen höheren Siedepunkt als die Ausgangssubstanz.

Versuch 41

Zweck: Untersuchung und Analyse der in Versuch 40 dargestellten 2. Fraktion.

Durchführung:

a. Bestimmung des Molekulargewichtes

Benzol	Substanz	ΔT	MG	$\overline{MG}$
17,619 g	407,3 mg	0,164°	715	700
17,619 g	409,6 mg	0,171°	690	
21,3668 g	261,5 mg	0,089°	698	
21,3668 g	312,9 mg	0,1075°	693	
21,3668 g	269,9 mg	0,0935°	687	

b. Schwefelbestimmung nach WURTZSCHMITT

Einwaage Substanz	Auswaage BaSO ₄	Schwefelgehalt
227,4 g	189,8 mg	11,5 %
231,9 mg	203,0 mg	12,0 %

c. Jodoxydation zur Bestimmung des sulfidischen Schwefels

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
134,4 mg	9,79 ml	11,65 %
353,4 mg	25,19 ml	11,4 %

d. Bestimmung des Gesamtschwefels durch Sulfitabbau

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
139,4 mg	4,40 ml	10,5 %
121,2 mg	3,96 ml	10,4 %

e. Bestimmung des Zinngehaltes

Einwaage Substanz	Auswaage SnO ₂	Zinngehalt
232,5 mg	127,0 mg	43,0 %
244,0 mg	134,4 mg	43,4 %

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 4 Äquivalenten Schwefel entsteht eine Verbindung, bei der aller Schwefel als Sulfidschwefel (11,6%) vorliegt. Molekulargewicht und Zinngehalt der Verbindung sind wesentlich höher als bei der Ausgangssubstanz.

Versuch 42

Zweck: Erneute Destillation der 2. Fraktion aus Versuch 40 und Bestimmung der Brechungsindizes.

Durchführung: Die 2. Fraktion aus Versuch 40 wurde erneut im Hochvakuum destilliert.

	Sdp. °C	Produkt	Brechungsindex bei 17,5
Vorlauf	170	gelbes Öl	1,5619
1. Fraktion	205	} hellgelbe Öle	1,5790
2. Fraktion	208		1,5799

Ergebnis: Die nochmalige Fraktionierung des Reaktionsproduktes führte zu einer hellgelben Flüssigkeit. Siedepunkt und Brechungsindex liessen auf Vorliegen von Dibutylzinnsulfid schliessen.

Versuch 43

Zweck: Bestimmung des Schwefelgehaltes bei der nach Versuch 40 erhaltenen 2. Fraktion durch Oxydation mit Jodlösung.

Durchführung:

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
114,9 mg	8,62 ml	12,05 %
129,7 mg	9,53 ml	11,80 %

Ergebnis: Bei erneuter Destillation des Reaktionsproduktes von Hexabutyldizinn-sulfid mit 4 Äquivalenten Schwefel wurde ein Anstieg des prozentualen Schwefel-gehaltes von 11,6 auf fast 12% beobachtet. Reines Dibutylzinnsulfid hat einen errechneten Schwefelgehalt von 12,2%.

Versuch 44

Zweck: Umsetzung der 2. Fraktion aus Versuch 42 mit Chlorwasserstoff.

Durchführung: In 1 ml des gelben Öles aus Versuch 42 wurde in einem Reagenz-glas unter Kühlung mit Wasser gasförmiger Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit erstarrte das Öl zu einer bräunlichen festen Substanz. Bei der Um-setzung wurde Schwefelwasserstoff entwickelt. Nach zweimaligem Umkristalli-sieren aus Petroläther wurde eine weisse feste Substanz vom Schmelzpunkt 39-40°C erhalten.

Die gleiche Reaktion wurde auch mit wässriger Salzsäure durchgeführt, wobei das gleiche Reaktionsprodukt erhalten wurde.

Ergebnis: Die Umsetzung des gelben Öles führt zum Dibutylzinndichlorid mit dem Schmelzpunkt von 39-40°C (Literaturangabe 40,5°C).

Die 2. Fraktion aus Versuch 42 besteht aus Dibutylzinnsulfid.

Versuch 45

Zweck: Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 9 Äquivalenten Schwefel

Durchführung: 10 g Hexabutyldizinnsulfid und 4,72 g Schwefel wurden wie in Versuch 40 6 Stunden im Ölbad auf 180°C erhitzt. Beim Abkühlen fiel eine rote kristalline Substanz aus. Durch Umkristallisieren aus siedendem Äthanol wurden rote Rhomben erhalten, die durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als elementarer Schwefel identifiziert werden konnten, und die ihre rote Farbe auch beim Umkristallisieren behalten. Es wurden etwa 2,5 g des roten Schwefels abgesaugt, das ist etwa die Hälfte des eingesetzten Schwefels. Das erhaltene rotbraune Öl wurde in absolutem Alkohol gelöst, vom ausgeschiedenen Schwefel abgesaugt und der Alkohol wieder abgedampft. Es blieb eine trübe rotbraune Flüssigkeit zurück.

Ergebnis: Von den eingesetzten 9 Äquivalenten Schwefel konnten nur etwa die Hälfte mit Hexabutyldizinnsulfid zur Reaktion gebracht werden.

Versuch 46

Zweck: Analyse des nach Versuch 45 erhaltenen Produktes.

Durchführung:

a. Bestimmung des Sulfidschwefels durch Oxydation mit Jodlösung

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
104,3 mg	4,87 ml	7,48 %
107,2 mg	5,02 ml	7,49 %

b. Bestimmung des Gesamtschwefels durch Sulfitabbau

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
104,3 mg	4,72 ml	14,5 %
107,2 mg	4,41 ml	13,2 %

Ergebnis: Der Sulfitabbau zeigt zwar Kettenschwefel an ($x = 2$), aber es kann hier gelöster Schwefel vorliegen, da das Produkt nicht destilliert war.

Versuch 47

Zweck: Umsetzung von Hexabutyldizinnsulfid mit 3 Äquivalenten Schwefel und Abtrennung des entstandenen Dibutylsulfids.

Durchführung: 20,7 g Hexabutyldizinnsulfid und 3,25 g Schwefel wurden im Einschussrohr 20 Stunden auf 160°C erhitzt. Das entstandene Produkt wurde im Wasserstrahlpumpenvakuum bei ca. 15 Torr destilliert. Bei 82-92°C gingen 3,5 g eines gelben Öles über, das kein Zinn enthielt.

Ergebnis: Aus Hexabutyldizinnsulfid und Schwefel konnte Dibutylsulfid erhalten werden.

Versuch 48

Zweck: Überführung des nach Versuch 47 erhaltenen Dibutylsulfids in das Dibutylsulfon.

Durchführung: 2 ml des nach Versuch 47 erhaltenen Dibutylsulfids wurden abwechselnd tropfenweise mit einer Lösung von Kaliumpermanganat und 25proz. Schwefelsäure versetzt, bis das Kaliumpermanganat nicht mehr entfärbt wurde. Dabei wurde unter Erwärmung die Abscheidung von Braunstein beobachtet. Auf der Flüssigkeitsoberfläche schied sich ein farbloses Öl aus. Nach dem Ausäthern wurde die ätherische Lösung mit CaCl_2 getrocknet und der Äther abdestilliert. Es blieb ein gelbliches Öl zurück, welches beim Abkühlen erstarrte. Nach dem Abpressen auf Filtrierpapier und Umkristallisieren mit Methanol wurde ein weisser kristalliner Stoff vom Schmelzpunkt 43°C erhalten.

Ergebnis: Dibutylsulfid wurde zur Identifizierung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Dibutylsulfon umgewandelt.

Versuch 49

Zweck: Umsetzung von Dibutylzinnoxid mit Chlorwasserstoff.

Durchführung: 40 g polymeres, unschmelzbares Dibutylzinnoxid wurden in Äther aufgeschlämmt. Dann wurde unter Kühlung mit Wasser ein langsamer Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Unter Erwärmung ging der grösste Teil des Festkörpers in Lösung. Nachdem die Lösung von Verunreinigungen durch Filtrieren befreit worden war, wurde der Äther abdestilliert. Zurück blieb eine etwas ölige Kristallmasse, die auf Filtrierpapier abgepresst wurde. Die Ausbeute betrug 30 g, das sind 91% d.Th. $F = 39,5-40^\circ\text{C}$.
Nach Literaturangabe $40,5^\circ\text{C}$.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dibutylzinnoxid mit Chlorwasserstoff wurde Dibutylzinndichlorid erhalten.

Versuch 50

Zweck: Umsetzung von Dibutylzinndichlorid mit Natriumdisulfid.

Durchführung: 6,4 g Schwefel wurde in 27,6 g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ und 100 ml Wasser unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad aufgelöst. Dann wurden 30 g Dibutylzinndichlorid zugesetzt und die Mischung 2 Stunden gerührt. Es hatten sich 2 Schichten gebildet, von denen die wässrige Schicht abgetrennt und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt wurde. Die nicht wässrige Schicht wurde mit dem Äther vereinigt und das Lösungsmittel abgezogen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug etwa 80% d.Th. Dann wurde im Hochvakuum destilliert.

Vorlauf	Sdp. 80-190°C	wenig dunkelgelbes Öl
1. Fraktion	190-215°C	hellgelbes Öl
2. Fraktion	215-220°C	fast farbloses Öl

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dibutylzinndichlorid mit Natriumdisulfid wurde Dibutylzinnsulfid erhalten.

Versuch 51

Zweck: Untersuchung und Analyse des in Versuch 50 erhaltenen Dibutylzinnsulfids.

Durchführung:

a. Bestimmung der Brechungsindizes bei 20°

Vorlauf 1,5464

1. Fraktion 1,5676

2. Fraktion 1,5768

b. Bestimmung des Molekulargewichtes der 2. Fraktion

Benzol	Substanz	ΔT	MG	$\overline{\text{MG}}$
19,07 g	281,3 mg	0,107°	699	709
21,60 g	488,5 mg	0,162°	707	
21,60 g	393,4 mg	0,128°	720	

c. Schwefelbestimmung bei der 2. Fraktion durch Oxydation mit Jod

Einwaage Substanz	Verbrauch 0, 1n Jodlösung	Schwefelgehalt
51,8 mg	4,05 ml	12,5% S

d. Bestimmung des Zinngehaltes

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
284,1 mg	161,1 mg	44,66%

Ergebnis: Das in Versuch 50 dargestellte Dibutylzinnsulfid ist trimer.

Versuch 52

Zweck: Bestimmung des Brechungsindex von Dibutylzinnsulfid.

Durchführung: Die in Versuch 50 erhaltene 2. Fraktion mit dem Brechungsindex 1,5768 bei 20°C wurde nochmals im Hochvakuum fraktioniert destilliert. Um Zersetzung zu vermeiden, wurde ein Schmidt-Coutelle-Kolben verwendet. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Ölbadtemperatur	Produkt	Brechungsindex bei 20°C
1	190-215°C	gelbliches Öl	1,5729
2	215-223°C	fast farblose Öle	1,5798
3	223°C		1,5799

Ergebnis: Der Brechungsindex von reinem Dibutylzinnsulfid bei 20°C beträgt 1,5799.

Versuch 53

Zweck: Umsetzung des nach Versuch 52 dargestellten Dibutylzinnsulfids mit Chlorwasserstoff.

Durchführung: Es wurde wie in Versuch 44 verfahren. Das erhaltene Produkt hatte einen Schmelzpunkt von 39°C.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Dibutylzinnsulfid mit Chlorwasserstoff entsteht unter Schwefelwasserstoffentwicklung Dibutylzinndichlorid.

2. Umsetzung von Tetrabutylzinn mit Schwefel

Versuch 54

Zweck: Umsetzung von Tetrabutylzinn mit 2 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: 8 g Tetrabutylzinn und 1,5 g Schwefel wurden bei einem Stickstoffdruck von 8 Torr langsam unter Rückfluss auf 150°C erhitzt. Der Schwefel schmolz und löste sich nach etwa einstündiger Reaktionsdauer völlig auf, wobei sich das Reaktionsgemisch bräunlich färbte. Anschliessend wurde die Badtemperatur noch 30 Minuten bis auf 190°C gesteigert, wobei sich die Reaktionsmischung dunkel färbte. Es wurde dann im Hochvakuum in einem Schmidt-Coutelle-Kolben destilliert.

Vorlauf	Sdp. 92-122°C	fast farblos Hälfte der Menge
1. Fraktion	123-145°C	schwachgelbes Öl
2. Fraktion	145-210°C	gelbes Öl

Am Ende der Destillation schieden sich in der Brücke rötliche Kristalle aus, die nach dem Umkristallisieren aus Benzol einen Schmelzpunkt von 122° hatten. Die gelben Öle enthielten Schwefel.

Ergebnis: Tetrabutylzinn reagiert mit Schwefel unter Bildung von Butylzinn-sulfiden.

Versuch 55

Zweck: Umsetzung von Tetrabutylzinn mit 2 Äquivalenten Schwefel im geschlossenen Rohr.

Durchführung: Nach sorgfältiger fraktionierter Destillation von Tetrabutylzinn (Sdp. = 75-80°/HV) wurden 17,0 g der Zinnverbindung und 3,3 g Schwefel in einem Bombenrohr unter Stickstoff abgeschmolzen. Nach einstündigem Erhitzen auf 180° und öfterem Umschütteln war der Schwefel aufgelöst. Nach dem Abkühlen wurde das Rohr geöffnet und die Hälfte des Inhaltes im Hochvakuum destilliert.

Fraktion	Ölbadtemperatur	Produkt	Brechungsindex bei 22°C
1	90-118°C	gelbes Öl	1,4882
2	118-180°C	gelbes Öl mit Schwefel	1,5135
3	180-210°C	gelbes Öl mit Schwefel	1,5462
Bu ₄ Sn	75- 80°	farblos	1,4731
(Bu ₃ Sn) ₂ S	160°	"	1,5190 bei 20°
(Bu ₂ SnS) ₃	210-220°	"	1,5799 bei 20°

Ergebnis: Tetrabutylzinn reagiert mit Schwefel unter Bildung von gelben Ölen, die nach Siedepunkt und Brechungsindex aus Mischungen von Hexabutyldizinnsulfid und Dibutylzinnsulfid bestehen.

Versuch 56

Zweck: Umsetzung der in Versuch 55 erhaltenen 3. Fraktion mit Chlorwasserstoff.

Durchführung: 2 ml der 3. Fraktion wurden mit Chlorwasserstoff behandelt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Nach dem Abkühlen mit Trockeneis erstarrte das Reaktionsprodukt zu einem Brei, aus dem durch Abpressen auf Filtrierpapier etwa die Hälfte als ein festes Produkt gewonnen werden konnte, das nach dem Umkristallisieren mit Petroläther den Schmelzpunkt von 39°C hatte.

Ergebnis: Die 3. Fraktion in Versuch 55 besteht nur etwa zur Hälfte aus Dibutylzinnsulfid.

Versuch 57

Zweck: Umsetzung der in Versuch 55 erhaltenen Reaktionsmischung mit weiteren 2 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: Die andere Hälfte des in Versuch 55 erhaltenen Öls wurde mit 1,68 g Schwefel versetzt und im geschlossenen Rohr weitere 2 Stunden auf 180°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde braunrot. Nach zweitägigem Stehen kristallisierte eine geringe Menge Schwefel wieder aus, die abgesaugt wurde.

Fraktion	Ölbadtemperatur	Produkt	Brechungsindex bei 22°C
1	70-140°C	rotes Öl	1,5562
2	140-200°C	rotes Öl mit Schwefel	1,5636
3	200-220°C	rotes Öl mit Schwefel	1,5784

Ergebnis: Bei weiterem Zusetzen von Schwefel und Erhitzen steigt der Brechungsindex der erhaltenen Produkte an. Ein grosser Teil des Schwefels bleibt jedoch unumgesetzt.

Versuch 58

Zweck: Umsetzung der in Versuch 57 erhaltenen 3. Fraktion mit Chlorwasserstoff.

Durchführung: Wie in Versuch 56 wurde ein Teil der dritten Fraktion mit Chlorwasserstoff umgesetzt. Wieder bestand etwa die Hälfte des Umsetzungsproduktes aus Dibutylzinndichlorid.

Ergebnis: Durch Umsetzung der 3. Fraktion mit Chlorwasserstoff konnte Dibutylzinndichlorid erhalten werden.

3. Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Schwefel

Versuch 59

Zweck: Umsetzung von Tetraphenylzinn mit 3 Äquivalenten Schwefel.

Durchführung: Tetraphenylzinn wurde aus Trichloräthylen umkristallisiert, wobei weisse Kristallnadeln erhalten wurden. $F = 228-229^{\circ}\text{C}$. 3,7 g Tetraphenylzinn und 0,83 g Schwefel wurden in ein Bombenrohr eingefüllt und unter Stickstoff abgeschmolzen. Nach dreitägigem Erhitzen auf 160° war der grösste Teil des Inhaltes unter Braunfärbung geschmolzen. Der Inhalt des Bombenrohres, ein dunkler öliger Brei, wurde in heissem Xylol gelöst. Beim Erkalten kristallisierte eine weisse Substanz aus ($F = 228-229^{\circ}\text{C}$), die als Tetraphenylzinn identifiziert wurde. Nach Absaugen dieser Kristalle wurde das Xylol abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei $110-150^{\circ}\text{C}$ ging ein orangegelbes Öl über, welches im Luftkühler auskristallisierte. Es blieb ein dunkler Rückstand, der mit Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen wurde. Nach dem Absaugen hinterblieben Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Trichloräthylen/Petroläther einen Schmelzpunkt von $175-177^{\circ}\text{C}$ hatten.

Die qualitative Analyse zeigte Zinn- und Schwefel-Gehalt an. Mit halbkonzentrierter Salzsäure wurde Schwefelwasserstoff entwickelt. Für eine quantitative Analyse war die Menge der gewonnenen Kristalle zu gering.

Ergebnis: Durch Umsetzung von Tetraphenylzinn mit Schwefel entsteht eine Zinnschwefelverbindung.

Versuch 60

Zweck: Umsetzung von Tetraphenylzinn mit 3 Äquivalenten Schwefel zur Gewinnung einer grösseren Menge der nach Versuch 59 erhaltenen Substanz.

Durchführung: 21,5 g Tetraphenylzinn wurden mit 4,85 g Schwefel fein miteinander verrieben und in ein Bombenrohr gefüllt. Es wurde unter Stickstoff abgeschmolzen und 2 Stunden auf 210°C erhitzt, wobei die Mischung unter Dunkelfärbung zum Schmelzen kam. Dann wurde 10 Stunden auf 150°C erwärmt. Das zähflüssige olivbraune Reaktionsprodukt wurde im Benzol aufgenommen und abgesaugt. Der Rückstand wurde mit Benzol und Petroläther gewaschen und gewogen (2,9 g) $F = 227-228^{\circ}\text{C}$. Es war das unumgesetzte Tetraphenylzinn. Das im Benzol gelöste Reaktionsprodukt wurde vom Lösungsmittel befreit, wobei ein dunkler Brei zurückblieb, aus dem nach Waschen mit Äther 6 g einer hellgrauen kristallinen Substanz isoliert werden konnten. Diese Substanz war gut löslich in Benzol, Chloroform, Methylenchlorid und Dioxan; schlecht löslich dagegen in Äther, Petroläther und Alkohol. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther wurden helle Kristalle erhalten, die bei 177°C sinterten und bei 183°C schmolzen. Nach dem Umkristallisieren aus Pyridin/Petroläther wurden weisse Nadeln erhalten. $F = 184,5-185,5^{\circ}\text{C}$.

Ergebnis: Tetraphenylzinn und Schwefel setzen sich beim Erhitzen zu einer bei $184,5-185,5^{\circ}\text{C}$ schmelzenden Substanz um.

Versuch 61

Zweck: Untersuchung und Analyse der in Versuch 60 erhaltenen Substanz.

Durchführung:

a. Bestimmung des Molekulargewichtes

Benzol	Substanz	ΔT	MG	$\overline{\text{MG}}$
21,64 g	285,4 mg	0,079°	855	857
21,62 g	124,4 mg	0,034°	859	

b. Bestimmung des Zinngehaltes

Einwaage Substanz	Auswaage SnO_2	Zinngehalt
137,5 mg	67,4 mg	38,61 %
182,8 mg	90,3 mg	38,91 %

c. Bestimmung des sulfidischen Schwefels

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
168,2 mg	11,37 ml	10,8 %
222,0 mg	14,82 ml	10,7 %

Ergebnis: Die nach Versuch 60 dargestellte Substanz ist das trimere Diphenylzinnsulfid.

Versuch 62

Zweck: Umsetzung der nach Versuch 60 erhaltenen Substanz mit Salzsäure.

Durchführung: Eine Probe der Substanz wurde im Reagenzglas mit halbkonzentrierter Salzsäure gekocht. Es entwickelte sich Schwefelwasserstoff. Am Boden des Reagenzglases bildete sich eine flüssige Schicht aus. Nach Dekantieren der Salzsäure wurde die zurückgebliebene flüssige Substanz aus Petroläther mehrmals umkristallisiert. Schmelzpunkt 42°C .

Ergebnis: Bei der Umsetzung der nach Versuch 60 erhaltenen Substanz mit Salzsäure entsteht Diphenylzinndichlorid. $F = 42^\circ\text{C}$.

V. Umsetzung von Titanetetrachlorid mit Sulfanen

1. Umsetzung von Titanetetrachlorid mit Schwefelwasserstoff

Versuch 63

Zweck: Umsetzung von Titanetetrachlorid mit Schwefelwasserstoff in Petroläther bei Raumtemperatur.

Durchführung: In 50 ml Petroläther wurde 1 ml Titanetetrachlorid gelöst. Bei Raumtemperatur wurde nun ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Nach einiger Zeit war am Einleitungsrohr ein dunkler Ring zu erkennen. Die Lösung färbte sich gelblich. Nach 1 Stunde wurde die H_2S -Zufuhr unterbrochen und die Lösung auf 0°C abgekühlt. Es bildete sich ein zitronengelber Niederschlag.

Die Lösung wurde anschliessend im Hochvakuum destilliert, wobei der gelbe Körper mitdestillierte. Es war das Addukt von Schwefelwasserstoff mit Titanetetrachlorid. Als Rückstand blieben nur geringe Spuren einer braunen Substanz.

Ergebnis: Titanetetrachlorid und Schwefelwasserstoff reagieren bei Raumtemperatur nur sehr langsam unter Bildung eines Adduktes und einer braunen Substanz.

Versuch 64

Zweck: Umsetzung von Titanetetrachlorid und Schwefelwasserstoff in siedendem Benzol.

Durchführung: 10 ml Titanetetrachlorid wurden in 20 ml Benzol gelöst und auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff färbte sich die Lösung bald dunkel, und es entwickelte sich Chlorwasserstoff. Nach 10 Stunden wurden die flüchtigen Produkte im Vakuum abdestilliert und der erhaltene dunkelbraune Rückstand im Hochvakuum 5 Stunden von Lösungsmittels Spuren befreit. Die Untersuchung unter dem Mikroskop zeigte ein einheitliches kristallines, aus schwarzen glänzenden Blättchen bestehendes Produkt.

Ergebnis: Aus Titanetetrachlorid und Schwefelwasserstoff in siedendem Benzol bildet sich ein kristalliner schwarzbrauner Körper.

Versuch 65

Zweck: Qualitative Untersuchung des nach Versuch 64 erhaltenen Produktes.

Durchführung:

a. Prüfung auf Titan:

Beim Glühen der Substanz hinterblieb ein weisses Pulver. Nach dem Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure, Abkühlen und Verdünnen mit Wasser wurde mit Wasserstoffperoxyd die für den Nachweis von Titan charakteristische Orange-Färbung erhalten.

b. Prüfung auf Chlor:

Die Substanz wurde mit konzentrierter Salpetersäure aufgeköcht und nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltriert. Im Filtrat wurde mit Silbernitrat ein Niederschlag von Silberchlorid erhalten.

c. Prüfung auf Schwefel:

Mit Wasser entwickelte die Substanz Schwefelwasserstoff, der mit Bleiacetapapier nachgewiesen wurde. Beim Kochen mit Cadmiumsulfat entstand Cadmiumsulfid. Mit konzentrierter Salpetersäure bildete sich aus der schwarzen Substanz elementarer Schwefel.

Ergebnis: Die in Versuch 64 erhaltene Substanz enthält Titan, Chlor und Schwefel.

Versuch 66

Zweck: Feststellung der Oxydationsstufe bei der in Versuch 64 entstandenen Titanverbindung.

Durchführung: Eine Spatelspitze der Substanz wurde mit Zinngranalien und halbkonzentrierter Salzsäure behandelt. Nach kurzem Aufkochen war die violette Farbe des dreiwertigen Titans zu erkennen.

Bei der Behandlung der Substanz mit Oxydationsmittel war keine Farbreaktion zu erkennen.

Ergebnis: Die in Versuch 64 erhaltene Substanz enthält vierwertiges Titan, da es sich mit Reduktionsmitteln zur violetten dreiwertigen Stufe reduzieren lässt.

Versuch 67

Zweck: Quantitative Bestimmung des Titans in der in Versuch 64 erhaltenen schwarzen Substanz.

Durchführung: Nach Einwaage der Substanz in einen kleinen Porzellantiegel wurde mit etwas destilliertem Wasser angefeuchtet, wobei sich H_2S entwickelte, und im Trockenofen getrocknet. Sofern noch dunkle Teile zurückgeblieben waren, wurden diese mit einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure versetzt und nochmals getrocknet. Nach ca. einstündigem Glühen im Tiegelofen und Abkühlen wurde zurückgewogen.

Einwaage Substanz	Auswaage TiO_2	Titangehalt
213,7 mg	111,3 mg	31,3%
46,53 mg	24,7 mg	31,9%

Ergebnis: Die in Versuch 64 erhaltene Substanz hat einen Titangehalt von 31.6%.

Versuch 68

Zweck: Quantitative Bestimmung des sulfidischen Schwefels.

Durchführung: In einem Erlenmeyerkolben mit Schliffstopfen wurden 10 ml 0,1n Jodlösung vorgelegt. Dann wurde ein Wägegläschen mit der eingewogenen Substanz in den Kolben gestellt und nach dem Verschliessen des Kolbens umgeworfen. Nach 10 Minuten wurde mit 0,1n Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0, 1n Jodlösung	Schwefelgehalt
30, 1 mg	4, 02 ml	21, 35 ‰
59, 1 mg	7, 98 ml	21, 60 ‰

Ergebnis: Die in Versuch 64 dargestellte Substanz enthält 21, 5‰ sulfidischen Schwefel.

Versuch 69

Zweck: Quantitative Bestimmung des Chlorgehaltes.

Durchführung: Die abgewogene Substanz wurde mit Cadmiumsulfatlösung versetzt und das entstandene Cadmiumsulfid abfiltriert. Das Filtrat wurde in einen Messkolben überführt und auf 250 ml aufgefüllt. Zur Titration wurden jeweils 50 ml entnommen.

Einwaage Substanz	Verbrauch 0, 1n AgNO ₃	Chlorgehalt
130, 1 mg	17, 25 ml	47, 02 ‰
63, 1 mg	8, 41 ml	47, 26 ‰

Ergebnis: Die in Versuch 64 erhaltene Substanz hat einen Chlorgehalt von 47, 1‰.

Versuch 70

Zweck: Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Schwefelwasserstoff im Bombenrohr bei Raumtemperatur.

Durchführung: In ein Bombenrohr wurden im Vakuum 10 g Titan-tetrachlorid und 2 ml Schwefelwasserstoff einkondensiert. Dann wurde unter Vakuum abgeschmolzen und auf Zimmertemperatur erwärmt. Ein Teil des Inhaltes war zu einem hellgelben Stoff geworden. Beim Abkühlen auf 0°C wurde der gesamte Inhalt fest. Eine Dunkelfärbung des Produktes war auch nach wochenlangem Aufbewahren nicht festzustellen.

Ergebnis: Titan-tetrachlorid und Schwefelwasserstoff reagieren bei Zimmertemperatur im Bombenrohr unter Bildung eines Adduktes.

Versuch 71

Zweck: Umsetzung von Titanetetrachlorid mit Schwefelwasserstoff und Triäthylamin in Petroläther.

Durchführung: Die nach Versuch 63 erhaltene Lösung des Titanetetrachlorid-Schwefelwasserstoff-Adduktes wurde tropfenweise mit der Lösung von 1 ml Triäthylamin in 10 ml Petroläther versetzt. Es entstand sofort ein dunkelbrauner Niederschlag, der nach Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit Petroläther im Vakuum getrocknet wurde. Der Niederschlag wurde qualitativ untersucht. Mit Natronlauge entstand beim Erwärmen Triäthylamin. Beim Versetzen mit einer wässrigen Cadmiumcarbonat-Aufschlämmung entstand gelbes Cadmiumsulfid. Beim Erhitzen blieb Titandioxyd zurück. Nach dem Aufkochen mit Salpetersäure wurde mit Silbernitratlösung ein Niederschlag von Silberchlorid beobachtet. Der Niederschlag war in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Ergebnis: Aus Titanetetrachlorid und Schwefelwasserstoff entsteht beim Zusatz von Triäthylamin ein brauner Niederschlag, der Titan, Schwefel, Chlor und Triäthylamin enthält.

Versuch 72

Zweck: Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit überschüssigem Titanetetrachlorid im Einschlussrohr.

Durchführung: In ein Einschlussrohr wurden im Vakuum 20 g Titanetetrachlorid und 1 ml Schwefelwasserstoff einkondensiert. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur war lediglich die Bildung des gelben Adduktes zu erkennen. Erst beim Erhitzen auf 100°C war eine Dunkelfärbung des Reaktionsproduktes zu erkennen. Es wurde 4 Stunden auf 150°C erhitzt. Nach Öffnen des Rohres und Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde die entstandene Substanz quantitativ analysiert.

a. Titanbestimmung

Einwaage Substanz	Auswaage TiO_2	Titangehalt
39,4 mg	22,3 mg	34,0%
37,3 mg	21,4 mg	34,4%

b. Schwefelbestimmung durch Oxydation mit Jodlösung

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
27,0 mg	4,94 ml	29,3%
91,1 mg	16,38 ml	28,8%

c. Bestimmung des Chlorgehaltes

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n AgNO ₃	Chlorgehalt
61,6 mg	6,33 ml	36,4 ‰

Ergebnis: Bei der Umsetzung von überschüssigem Titan-tetrachlorid mit Schwefelwasserstoff bei 150°C entsteht ein Titansulfochlorid mit einem Gehalt von 34,2‰ Ti, 29‰ Schwefel und 36,4‰ Chlor.

Versuch 73

Zweck: Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit überschüssigem Schwefelwasserstoff im Einschlussrohr.

Durchführung: In einem Einschlussrohr wurden 2 g Titan-tetrachlorid und 5 ml Schwefelwasserstoff 10 Stunden auf 90°C erhitzt. Der Inhalt des Rohres hatte sich dunkel gefärbt. Nach dem Abziehen der flüchtigen Bestandteile wurde die entstandene Substanz analysiert.

a. Titanbestimmung

Einwaage Substanz	Auswaage TiO ₂	Titangehalt
23,3 mg	12,6 mg	32,4 ‰
21,1 mg	11,5 mg	32,7 ‰

b. Schwefelbestimmung durch Oxydation mit Jod

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n Jodlösung	Schwefelgehalt
28,1 mg	3,94 ml	22,4 ‰
21,1 mg	3,02 ml	22,9 ‰

c. Bestimmung des Chlorgehaltes

Einwaage Substanz	Auswaage AgCl	Chlorgehalt
16,1 mg	30,1 mg	46,2 ‰

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit überschüssigem Schwefelwasserstoff wurde ein Titansulfochlorid mit einem Gehalt von 32,5‰ Ti, 22,6‰ Schwefel und 46,2‰ Chlor gefunden.

Versuch 74

Zweck: Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Ammoniumhydrogensulfid.

Durchführung: In einen Dreihalskolben mit Rührer und zwei Einleitungsrohren wurde gleichzeitig Ammoniak und Schwefelwasserstoff in auf 0°C gekühlten Petroläther eingeleitet. Es entstand ein weißer Kristallbrei, dem die berechnete Menge Titan-tetrachlorid zuge tropft wurde. Dabei entstand ein brauner Niederschlag. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen. Etwa die Hälfte des eingesetzten Titan-tetrachlorids wurde als Schwefelwasserstoffaddukt wiedergewonnen. Es blieb ein schwarzbrauner Niederschlag zurück, der qualitativ untersucht wurde. Im Mikroskop waren die schwarzen Kristalle des Titansulfochlorids zu erkennen. Im Niederschlag konnten die Elemente Stickstoff (in Form von Ammoniak), Titan, Schwefel und Chlor nachgewiesen werden. Eine Trennung der beiden Reaktionsprodukte war nicht möglich.

Ergebnis: Titan-tetrachlorid reagiert mit Ammoniumhydrogensulfid unter Bildung von Titansulfochlorid und Ammoniumchlorid.

Versuch 75

Zweck: Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Pyridin und Schwefelwasserstoff.

Durchführung: Durch Umsetzung von äquivalenten Mengen Titan-tetrachlorid und Pyridin in Petroläther wurde ein gelbes Addukt erhalten. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff wurde sofort ein dunkler Niederschlag erhalten, in dem Titansulfochlorid und Pyridiniumchlorid qualitativ nachgewiesen werden konnten. Die Trennung der beiden Bestandteile durch Extraktion mit Äther war nicht vollständig.

Ergebnis: Das Pyridin-Titan-tetrachlorid-Addukt reagiert mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Titansulfochlorid und Pyridiniumchlorid.

Versuch 76

Zweck: Umsetzung des Titan-tetrachlorid-Schwefelwasserstoff-Adduktes mit Pyridin.

Durchführung: Zu dem Titan-tetrachlorid-Schwefelwasserstoff-Addukt wurde bei 0°C eine Lösung von Pyridin in Petroläther getropft. Es entstand wieder ein schwarzer Niederschlag.

Ergebnis: Das Titan-tetrachlorid-Schwefelwasserstoff-Addukt reagiert mit Pyridin unter Bildung von Titansulfochlorid und Pyridiniumchlorid.

Versuch 77

Zweck: Umsetzung von $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von Triäthylamin.

Durchführung: Zu 40 ml Eisessig und 10 ml Essigsäureanhydrid wurden 13 ml Titantetrachlorid zugetropft. Der erhaltene Niederschlag wurde mit einer Fritte abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

In eine Aufschlämmung dieses Niederschlages in Äther wurde in Gegenwart von Triäthylamin Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es trat keine Reaktion ein.

Ergebnis: $\text{TiCl}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ reagiert auch in Gegenwart von Triäthylamin nicht mit Schwefelwasserstoff.

2. Umsetzung von Titantetrachlorid mit Tetrasulfan

Versuch 78

Zweck: Umsetzung von Titantetrachlorid mit einem Sulfangemisch der Kettenlänge $x = 4$.

Durchführung: Das Sulfan wurde in Benzol gelöst, dann wurde unter Rühren langsam Titantetrachlorid zugetropft. Es entstand ein dunkelbrauner Niederschlag, der sich zu Klumpen zusammenballte. Es wurde so lange Titantetrachlorid zuge- tropft, bis kein Niederschlag mehr entstand. Dann wurden die flüchtigen Bestand- teile im Vakuum abdestilliert. Es war ein braunes Pulver entstanden. In Schwe- felkohlenstoff löste sich ein grosser Teil der Substanz. Mit Wasser, Säuren und Laugen trat Zersetzung ein, wobei etwas elementarer Schwefel zurückblieb. In der Substanz konnte qualitativ Titan, Schwefel und Chlor nachgewiesen wer- den. Die Substanz wurde mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine rotbraune Substanz zurück.

Es wurde der Titan-, Schwefel- und Chlorgehalt quantitativ bestimmt.

Durch den Aufschluss nach WURTZSCHMIDT und Fällung als Bariumsulfat wurde ein Schwefelgehalt von 64,6% gefunden.

Der Sulfitabbau in homogener Phase ergab einen übereinstimmenden Wert von 64,5% Schwefel.

Der durchschnittliche Titangehalt betrug 10,95%. Der Chlorgehalt wurde durch potentiometrische Titration erhalten: 10,9% Chlor. Nach der Methode von VOL- HARD wurde 10,69% Cl gefunden. Beim Sulfitabbau in heterogener Phase wurde eine durchschnittliche Kettenlänge von 4,4 erhalten.

Ergebnis: Aus Titan-tetrachlorid und Tetrasulfan wurde eine Titanverbindung erhalten, die den gleichen Prozentsatz an Titan und Chlor enthält. Schwefel ist in der Substanz in Form einer Kette von 4 Schwefelatomen enthalten. Ausserdem ist die Substanz mit elementarem Schwefel verunreinigt.

3. Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Disulfan

Versuch 79

Zweck: Umsetzung von Titan-tetrachlorid mit Disulfan.

Durchführung: Aus einem Sulfan der Zusammensetzung H_2S_4 wurde durch thermische Zersetzung Disulfan dargestellt. 5 ml des Disulfans wurden in der Vakuumapparatur auf überschüssiges Titan-tetrachlorid aufkondensiert. Beim Auftauen entstand ein leuchtend rotes Produkt, welches sich allmählich braun färbte. Nach dem Abziehen des überschüssigen Titan-tetrachlorids blieb ein rotbraunes Pulver zurück, aus welchem nach der Extraktion mit Benzol eine rote Substanz isoliert werden konnte.

a. Titanbestimmung

Einwaage Substanz	Auswaage TiO_2	Titangehalt
71,8 mg	26,6 mg	22,25%
41,3 mg	15,3 mg	22,4 %

b. Sulfitabbau in homogener Phase

In 30 ml einer 4proz. Natriumsulfitlösung wurde die eingewogene Substanz, gelöst in Benzol, gegeben. Durch Zusatz von Alkohol wurde homogenisiert. Nach 30 Minuten wurde das Sulfid mit Cadmiumcarbonat gefällt und das Filtrat nach Zugabe von Formalinlösung mit 0,1n Jodlösung titriert.

Einwaage Substanz	Verbrauch Jodlsg. für Thiosulfat	Verbrauch Jodlsg. für Sulfid	Kettenlänge
61,1 mg	4,80 ml	4,76 ml	3

Gesamtschwefel	Kettenschwefel	Sulfidschwefel
37,65%	25,2%	12,45%

c. Bestimmung des Chlorgehalts nach VOLHARD

Einwaage Substanz	Verbrauch 0,1n AgNO ₃	Chlorgehalt
36,4 mg	2,30 ml	22,45 %
57,3 mg	3,66 ml	22,70 %

Ergebnis: Aus Titanetrachlorid und Disulfan entstand eine rote Substanz, die Chlor und Titan im gleichen Prozentsatz enthält. Beim Sulfitabbau wurde eine Kettenlänge von 3 erhalten.

D. Zusammenfassung

Es war Zweck der vorliegenden Arbeit, die Existenzmöglichkeit von Verbindungen des Siliciums - später auch des Zinns und Titans - mit kettenförmig gebundenen Schwefelatomten im Molekül zu untersuchen.

Zunächst wurde die Reaktion von Alkylchlorsilanen mit Schwefelwasserstoffen untersucht. Trotz vielfacher Änderung der Reaktionsbedingungen konnte dabei eine Thiolyse der Silicium-Chlor-Bindung nicht erreicht werden. Sie tritt erst ein bei der Verwendung von Alkalisulfiden und Polysulfiden, allerdings auch hier nur bei verhältnismässig hohen Temperaturen und in ziemlich unübersichtlicher Weise unter teilweiser Zersetzung der Reaktionsprodukte.

Da für die weiteren Umsetzungen als Ausgangsmaterial Trimethylsilanthiol benötigt wurde, diese Verbindung aber bisher umständlich und in geringen Ausbeuten zugänglich war, musste zu ihrer Darstellung ein neues Verfahren ausgearbeitet werden. Als geeignet hierfür erwies sich die Umsetzung des leicht zugänglichen Anilinosilans mit Schwefelwasserstoff nach der Gleichung



nach der die Verbindung in guten Ausbeuten zugänglich ist.

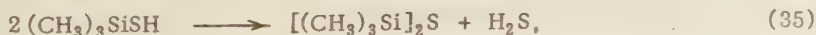
Trimethylsilanthiol reagiert unter geeigneten Bedingungen mit Dischwefeldichlorid nach



unter Bildung von Chlorwasserstoff und des gesuchten Tetrasulfans. Eine unerwünschte Nebenreaktion tritt allerdings deshalb auf, weil der gebildete Chlorwasserstoff das betreffende Sulfan wieder rückwärts spaltet unter Bildung von Chlorsilanen, Schwefelwasserstoff und elementarem Schwefel.

Der Sulfitabbau der nach obigen Verfahren in organischen Lösungsmitteln hergestellten Trimethylsilylsulfane beweist eindeutig das Vorliegen von Schwefelketten und damit die erstmalige Bildung von Vertretern der Klasse der Silylsulfane.

Als weiterer Weg zu diesen Verbindungen wurde die Umsetzung von Hexaalkyldisilylsulfiden mit elementarem Schwefel untersucht. Weil auch das als Ausgangsmaterial benötigte Hexamethyldisilylsulfid bisher nur schwer zugänglich war, musste dafür ein neues Darstellungsverfahren erarbeitet werden. Dies konnte einfach erreicht werden durch die thermisch angeregte Kondensation von Trimethylsilanthiol nach



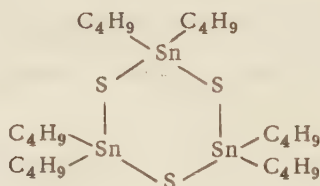
die in guter Ausbeute das gewünschte Sulfid liefert.

Im Gegensatz zu früheren Literaturangaben reagiert dieses Sulfid nicht mit elementarem Schwefel, der bei allen Versuchen unverändert neben dem Sulfid zurückgewonnen werden konnte. Selbst bei 350°C tritt noch keine Reaktion ein. Das gleiche gilt für die Umsetzung von Bis-Dimethylphenylsulfid mit elementarem Schwefel.

Die zuletzt beim Silicium erwähnten Versuche der Umsetzung einfacher Sulfide mit Schwefel wurde nun auch mit Hexabutyldizinnsulfid durchgeführt. Dazu wurde das Sulfid mit wechselnden Schwefelmengen (1-9 Äquivalente) unter Luftausschluss auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Der Schwefel löste sich dabei jeweils oberhalb seines Schmelzpunktes auf. Bei niederen Schwefelgehalten blieb das Produkt auch beim Abkühlen homogen.

Die Aufarbeitung der kompliziert zusammengesetzten Reaktionsgemische im Hochvakuum ergab eindeutig, dass auch dabei keine Schwefel-Schwefel-Bindungen, also keine Sulfanderivate des Zinns, entstanden waren.

Überraschenderweise wurde dabei trimeres Dibutylzinnsulfid folgender Struktur erhalten:



Offensichtlich wirkt unter den angewandten Reaktionsbedingungen das Tributyl-dizinnsulfid alkylierend auf den elementaren Schwefel ein, der dabei in Dibutylsulfid übergeht.

Nach diesem überraschenden Befund der Spaltung der Kohlenstoff-Zinn-Bindung durch elementaren Schwefel wurde auch Tetrabutylzinn mit elementarem Schwefel im Bombenrohr erhitzt und das Reaktionsgemisch wie oben aufgearbeitet.

Die beim Tributyl-dizinnsulfid beobachteten Erscheinungen wurden dabei bestätigt. Es wird wieder die Kohlenstoff-Zinn-Bindung aufgespalten und der Schwefel alkyliert. Dabei entsteht zunächst Tributyl-dizinnsulfid nach



Das primär gebildete Tributyl-dizinnsulfid reagiert mit überschüssigem Schwefel weiter zum ringförmigen Dibutylzinnsulfid.

Tetraphenylzinn reagiert völlig analog zum Tetraäthylzinn auf Schwefel alkylierend unter Bildung des ringförmigen trimeren Diphenylzinnsulfids,

Versuche zur Thiolyse von Titan-tetrachlorid mit Schwefelwasserstoff führten zur Aufklärung verschiedener Widersprüche älterer Literaturangaben. Es konnte gezeigt werden, dass Titan-tetrachlorid mit Schwefelwasserstoff unter verschiedenen Bedingungen zunächst die bekannten gelben Addukte bildet und dann in das erstmals erhaltene definierte schwarze kristalline Titansulfochlorid übergeht, für das ein einfaches reproduzierbares Darstellungsverfahren entwickelt wurde.

D. Literaturverzeichnis

- 1) F.FEHÉR, Ber. 90, 1570 (1957).
- 2) H.J.EMELEUS, G.R.A.BRAND u. R.N.HASZELDINE J.Chem.Soc. 1952, 2198, 2549.
- 3) F.FEHÉR u. H.J.BERTHOLD, Ber. 91, 217 (1958).
- 4) A.WEISS, "Silicium, Phosphor, Schwefel" Verlag Chemie 1955 S. 41.
- 5) M.SCHMEISSER u. W.BURGEMEISTER, Angew.Chem. 69, 783 (1957).
- 6) J.ETIENNE, G.CHAMPETIER u. R.KULLMANN, C.r. 234, 1986 (1952).
- 7) E.WIBERG u. Ch.DATHE, Diplomarbeit Ch.DATHE, Univ. München 1955.
- 8) H.DERSIN, Diplomarbeit, Univ. München 1958.
- 9) F.FEHÉR u. W.LAUE, Z.anorgan. allg.Chem. 288, 103 (1956).
- 10) M.BLIX, Ber. 36, 4218 (1903).
- 11) Th.O.PEARSON u. P.L.ROBINSON, J.Chem.Soc. 1930, 1473.
- 12) J.TRÖGER u. V.HORNUNG, J.prakt.Chem. (2), 60, 133 (1899).
- 13) P.KLASON, J.prakt.Chem. (2) 15, 214, (1877).
- 14) E.LARSSON u. R.MARIN, Acta Chem. Scand. 5, 964 (1951).
- 15) H.H.ANDERSON, J.Amer.Chem.Soc. 73, 5802 (1951).
- 16) G.CHAMPETIER, Y.ETIENNE u. R.KULLMANN, C.r. 234, 1985 (1952).
- 17) J.HUNDECK, Privatmitteilung.
- 18) M.Schmidt u. G.TALSKY, Chem. Ber. 90, 1673 (1957).
- 19) F.FOSS, Acta chem. Scand. 4, 404 (1950).
- 20) U.WANNAGAT u. G.SCHINDLER, Angew. Chem. 69, 784 (1957).
- 21) G.CHAMPETIER, Y.ETIENNE u. R.KULLMANN, C.r. 234, 1985 (1952).
- 22) C.EABORN, J.Chem.Soc. 1950, 3077.
- 23) M.SCHMEISSER u. H.MÜLLER, Angew. Chem. 69, 781 (1957).
- 24) T.HARADA, Chem. Abstr. 41, 4444 (1947).
- 25) G.S.SASIN, J.Organ.Chem. 18, 1142 (1953).
- 26) M.CRAULAND, Paris, DAS 1 046 053.
- 27) K.A.KOCHESHKOV, Ber. 61, 1659 (1928).
- 28) B.WURTZSCHMITT, Chemiker-Ztg. 74, 356 (1950).
- 29) H.L.GRAY u. G.O.GUTEKUNST, J.Amer.Chem.Soc. 42, 859 (1920).
- 30) R.F.BACON u. R.FANELLI, Ind.Engng. Chem., Ind. Edit. 34, 1043 (1942).
- 31) R.E.POWELL u. H.EYRING, J.Amer.Chem.Soc. 65, 648 (1943).
- 32) F.FEHÉR, G.KRAUSE u. K.VOGELBRUCH, Ber. 90, 1570 (1957).
- 33) R.W.BOST u. P.BORGSTROM, J.Amer.Chem.Soc. 51, 1922 (1929).
- 34) A.SCHÖNBERG, Ber. 66, 237 (1933).
- 35) H.Wuyts u. G.COSYNS, Bull.Soc.chim. (3) 29, 689 (1903).
- 36) N.KHARASCH u. A.J.PARKER, Chem. Rev. 59, 583 (1959).
- 37) O.VON DER PFORDTEN, Liebigs Ann.Chem. 234, 285 (1886).
- 38) A.STÄHLER u. F.BACHRAN, Ber. 44, 2906 (1911).
- 39) A.W.RALSTON u. J.A.WILKINSON, J.Amer.Chem.Soc. 50, 258 (1928).

- 40) O. RUFF u. F. NEUMANN, Z.anorgn. allg. Chem. 128, 81 (1923).
- 41) W. BILTZ u. E. KEUNECKE, Z.anorgan. allg. Chem. 147, 171 (1925).
- 42) P. EHRLICH u. W. SIEBERT, Z.anorgan.allg.Chem. 301, 288 (1959).
- 43) F. FICHTER u. F. REICHART, Helv.chim. Acta 7, 1078 (1924).

Lebenslauf

Persönliche Daten:

6. 1.1927 in Berlin geboren, Sohn des Diplomchemikers und Senatspräsidenten i.R. am Patentamt Dr. Hans Dersin und seiner Ehefrau Lucie geb. Enes.
- 1937 Besuch des Askanischen Gymnasiums in Berlin.
15. 2.1943-
18.12.1944 Luftwaffenhelfer.
- Dezember 1944 Reifevermerk der Oberschule in Fürstenwalde/Spree.
- 23.1.45-2.5.45 Wehrdienst (Luftwaffe).
- 2.5.45 - 20.9.48 Kriegsgefangenschaft (Frankreich).
- 8.6.1950 Reifeprüfung am Charlottenburger Gymnasium.
- 1.11.1950 Studium der Naturwissenschaften an der Universität München, Hauptfach Chemie.
- 8.2.1957 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung.
- Juni 1957 bis Juni 1958 Diplomarbeit: "Beiträge zur Chemie der Sulfane".
- Juni 1958 bis April 1960 Doktorarbeit: Beiträge zur Chemie von Schwefelverbindungen des Siliciums, Zinns und Titans.
- Familienstand: verheiratet seit 24.8.1957.
- Konfession: französisch reformiert.

Hansjürgen Dersin

